



Lúcia Marisa Vieira Ferreira

Licenciada em Engenharia de Materiais

Revestimentos Hidrofóbicos

*Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais*

Orientadora: Professora Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologias da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:	Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges
Arguente:	Prof. Doutor João Pedro Botelho Veiga
Vogais	Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira
	Prof. Doutor Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2013

Revestimentos Hidrofóbicos

Copyright © Lúcia Marisa Vieira Ferreira, 2013

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta tese foi escrita segundo o acordo ortográfico antigo.

Agradecimentos

A realização deste trabalho marca o fim de uma importante etapa da minha vida, como tal gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a sua concretização e pela presença em toda a minha vida académica.

Gostaria então de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Isabel Ferreira, por estar sempre disponível para ajudar e transmitir os seus conhecimentos, pela preocupação na evolução do meu trabalho.

Gostaria também de agradecer à Ana Baptista pela ajuda que me deu na fase inicial do trabalho, perdendo muito do seu tempo para me acompanhar. Assim como aos vários elementos da equipa que integrei, pela ajuda prestada, por todos os conhecimentos transmitidos, pela simpatia e amizade: Alexandra Rodrigues, Joana Loureiro, Rafael Santos e Joana Figueira.

Não posso esquecer de agradecer a todos os meus amigos que me acompanharam proactivamente desde o início desta batalha, com os quais partilhei alegrias e tristezas, mas dos quais não me vou esquecer: Daniela Vicente, Lúcia Ricardo, Ruben Raposo, Filipe Silvestre, Micaela Pereira e Anselmo Gomes. Agradeço ainda às minhas amigas de todos os tempos pela compreensão das minhas ausências: Vera, Sara e Inês.

Não podia deixar de agradecer à pessoa que acompanhou mais de perto este meu percurso, ao Tiago obrigado por me aturares, obrigado pelo apoio nas horas menos boas e pelas alegrias e acompanhamento ao longo destes anos, contigo tudo se tornou mais fácil. Fazemos uma grande dupla!

Quero agradecer aos meus pais, pelo amor incondicional demonstrado ao longo da minha vida, por todos os valores que me transmitiram e por estarem sempre presentes - Obrigado por terem acreditado em mim, nunca conseguirei retribuir todo o amor que me dão.

Agradeço à minha irmã Sara, por todas as alegrias e “guerras” que vivemos. E também à restante família, avós, tios e primos, todos um por um.

Resumo

A molhabilidade da superfície de um material é uma propriedade que afecta a aplicação final dos produtos fabricados a partir dele. Recentemente, as superfícies hidrofóbicas têm despertado um grande interesse em variadas áreas devido à sua importância e às suas potenciais aplicações industriais.

As superfícies hidrofóbicas podem ser obtidas por diversas técnicas e com recurso a vários materiais. No entanto, este trabalho visa a produção de superfícies através de uma técnica simples, barata, rápida, disponível em qualquer local e compatível com qualquer tipo de substratos, como é o caso da pulverização. Como material base usou-se uma solução de tetraetilortosilicato (TEOS) diluída em o-xileno, sendo esta uma solução organometálica que origina a formação de nanopartículas de sílica, que depois de funcionalizados com uma solução de perfluorooctilo triethoxysilano e hexafluorobenzene, tornam a superfície hidrofóbica.

Neste trabalho analisou-se a influência de vários parâmetros como: funcionalização da superfície; solução organometálica; o tipo de aquecimento; distância *spray*/substrato; número de *sprays*; tipo de substrato; molhabilidade da superfície em contacto com diferentes líquidos (exemplo: água, óleo, isopropanol, acetona).

As amostras produzidas foram caracterizadas por: Espectroscopia do Visível; Difracção de Raios-X; Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier; Microscopia Electrónica de Varrimento; ângulo de contacto.

Os resultados obtidos mostram ser possível obter superfícies hidrofóbicas e oleofílicas.

Palavras-chave: Molhabilidade, hidrofobicidade, ângulo de contacto, histerese de ângulo de contacto, DRX, FTIR, SEM, transmitância.

Abstract

The wettability of a surface is a property that affects the final application of the fabricated products. Recently, hydrophobic surfaces attracted a great interest in several fields due to their importance and potential industrial applications.

The hydrophobic surfaces may be obtained by different techniques and resorting to diverse materials. However, the present work is about the production of surfaces by a simple, cheap, quick technique, which is available everywhere and compatible with any substrates, as the case of the pulverization. As main material a Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) solution diluted in o-xylene was used. This is an organometallic solution, that origins the formation of nanoparticles of silica, which turn the surface hydrophobic after being functionalized with a perfluorooctyl triethoxysilane and hexafluorobenzene solution.

In the present work the influence of different parameters were analyzed: functionalization of the surface; organometallic solution; heating system; distance spray/substrate; number of sprays; substrate type; wettability of the surface, in contact with different liquids (ex. water, oil, isopropanol, acetone).

The produced samples were characterized by: Visible Spectroscopy; X-ray diffraction; Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Scanning Electron Microscopy; contact angle.

The obtained results show the possibility of obtaining hydrophobic and oilphobic surfaces.

Keywords: Wettability, hydrophobicity, contact angle, contact angle hysteresis, TEOS, XRD, FTIR, SEM, transmittance

Índice

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
ÍNDICE	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS (LISTA DE SÍMBOLOS)	XVII
OBJECTIVOS	XIX
1 INTRODUÇÃO	- 1 -
2 CONCEITOS TEÓRICOS	- 3 -
2.1 SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS NA NATUREZA	- 3 -
2.2 MOLHABILIDADE DAS SUPERFÍCIES E ÂNGULO DE CONTACTO	- 4 -
2.3 EFEITO DA RUGOSIDADE NO ÂNGULO DE CONTACTO	- 6 -
2.3.1 <i>Modelo de Wenzel</i>	- 6 -
2.3.2 <i>Modelo de Cassie-Baxter</i>	- 7 -
2.4 HISTERESE DE ÂNGULO DE CONTACTO	- 8 -
2.5 MEDIÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO	- 9 -
2.6 OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS	- 9 -
2.6.1 <i>Pulverização</i>	- 10 -
2.7 APLICAÇÕES	- 10 -
2.7.1 <i>Têxteis</i>	- 11 -
2.7.2 <i>Metais</i>	- 11 -
2.7.3 <i>Dispositivos</i>	- 12 -
2.7.4 <i>Separação Água/Óleo</i>	- 12 -
2.7.5 <i>Revestimentos</i>	- 12 -
2.7.6 <i>Poupança de Energia</i>	- 13 -
2.7.7 <i>Células Solares</i>	- 13 -
2.7.8 <i>Outras</i>	- 14 -
3 ESTADO DA ARTE	- 15 -
4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E DE CARACTERIZAÇÃO	- 19 -
4.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES	- 19 -
4.1.1 <i>Preparação e deposição das soluções</i>	- 19 -
4.1.2 <i>Sistema de pulverização</i>	- 20 -
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	- 21 -
4.2.1 <i>Espectroscopia do visível</i>	- 21 -
4.2.2 <i>Difracção de Raios-X</i>	- 22 -
4.2.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	- 22 -
4.2.4 <i>Microscopia Electrónica de Varrimento</i>	- 23 -
4.2.5 <i>Medidas de Ângulos de Contacto</i>	- 23 -
4.2.6 <i>Medidas de Histerese de Ângulo de Contacto</i>	- 24 -
5 RESULTADOS	- 25 -
5.1 ANÁLISE DOS FILMES DE TEOS	- 25 -
5.1.1 <i>Análise composicional: FTIR</i>	- 26 -
5.1.2 <i>Estrutura</i>	- 27 -
5.1.3 <i>Transmitância</i>	- 27 -
5.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	- 28 -
5.2.1 <i>Influência do número de sprays da solução funcionalizante</i>	- 33 -
5.3 INFLUÊNCIA DA SOLUÇÃO ORGANOMETÁLICA	- 35 -
5.4 INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	- 36 -

5.4.1	<i>Concentração das soluções</i>	37 -
5.4.2	<i>Tipo de aquecimento do substrato</i>	39 -
5.4.3	<i>Distância spray/substrato</i>	40 -
5.4.4	<i>Influência do número de sprays</i>	40 -
5.5	INFLUÊNCIA DO TIPO DE SUBSTRATO	41 -
5.6	ÂNGULO DE CONTACTOS COM DIFERENTES LÍQUIDOS	43 -
5.7	DURABILIDADE DOS FILMES	44 -
6	CONCLUSÕES	47 -
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49 -
8	ANEXOS	53 -

Índice de Figuras

Figura 2.1: Superfície hidrofóbica da folha de Lótus (a) as gotas de água sobre a folha de Lótus, (b) imagens típicas de SEM da estrutura da folha da flor de Lótus (adaptada de [4]).	- 3 -
Figura 2.2: Diagrama exemplificando o efeito autolimpante de uma gota de água movendo-se sobre uma superfície super-hidrofóbica (adaptada de [7]).	- 4 -
Figura 2.3: A tensão superficial num líquido (adaptada de [15]).	- 4 -
Figura 2.4: Ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida (adaptada de [13]).	- 5 -
Figura 2.5: Forma da gota segundo (a) o modelo de <i>Wenzel</i> (b) o modelo de <i>Cassie-Baxter</i> (adaptada de [22]).	- 7 -
Figura 2.6: Medição do ângulo de contacto de avanço e recuo numa superfície horizontal (adaptada de [24]).	- 8 -
Figura 2.7: Medida de histerese de ângulo de contacto num substrato inclinado (adaptada de [24]).	- 9 -
Figura 2.8: Esquema do ângulo de pulverização (adaptada de [42]).	- 10 -
Figura 2.9: Exemplo de aplicações na área dos têxteis [46].	- 11 -
Figura 2.10: Tratamento superficial efectuado sobre aço tornando-o hidrofóbico [49].	- 11 -
Figura 2.11: Exemplos de aplicações na área da electrónica [53].	- 12 -
Figura 2.12: Exemplo de aplicação de separação água/óleo [8].	- 12 -
Figura 2.13: Exemplo de aplicação na área dos revestimentos [56].	- 13 -
Figura 2.14: Exemplo de fato de banho com características semelhantes à pele do tubarão que permite diminuir o atrito na água [57].	- 13 -
Figura 2.15: Aplicação das superfícies hidrofóbicas em painéis solares [58].	- 14 -
Figura 2.16: Exemplo de aplicação em dispositivos médicos [60].	- 14 -
Figura 4.1: Esquema da montagem usada na experiência SF (a) distância <i>spray</i> – substrato, b) <i>spray</i> – <i>flame</i> .	- 20 -
Figura 4.2: Esquema da montagem usada na experiência PA, (a) distância <i>spray</i> -substrato.	- 20 -
Figura 4.3: Aerógrafo usado nas deposições.	- 21 -
Figura 4.4: Equipamento utilizado para medição do ângulo de contacto e imagem obtida da gota.	- 23 -
Figura 5.1: Esquema demonstrativo da reacção que ocorre à superfície resultante da funcionalização.	- 25 -
Figura 5.2: Espectro de FTIR da amostra F22 (75%TEOS, a=10, b=5cm, 80 sprays).	- 26 -
Figura 5.3: Difractograma DRX da amostra F22 (75%TEOS, a=10,b=5cm, 80sprays).	- 27 -

Figura 5.4: Espectros de transmitância das amostras produzidas para a concentração de 50% em TEOS.	28 -
Figura 5.5: Influência da funcionalização das superfícies na experiência <i>Spray Flame</i> , com a variação dos parâmetros: número de sprays, distâncias substrato bico do aerógrafo (a) e chama (b).	29 -
Figura 5.6: (a) Microestrutura da amostra F12 (50% em TEOS, a=15,b=7,5cm, 150sprays) antes da funcionalização e (b) microestrutura da mesma amostra depois da funcionalização.....	30 -
Figura 5.7: Esquema da montagem usada na experiência de <i>Tricoli et al</i> [70]......	30 -
Figura 5.8: Análise de EDS de uma das amostras produzidas.	31 -
Figura 5.9: Influência da funcionalização na experiência da placa de aquecimento em função dos parâmetros variados, distância <i>spray</i> /substrato (a), número de sprays e percentagem de TEOS...	31 -
Figura 5.10: (a) Microestrutura da amostra P13 (75% em TEOS, distância 6 cm, 100 sprays) antes da funcionalização e (b) microestrutura da amostra depois da funcionalização.	32 -
Figura 5.11: Influência do número de <i>sprays</i> funcionalizantes na experiência SP.	33 -
.Figura 5.12: Influência do número de sprays funcionalizantes na experiência da PA.	33 -
Figura 5.13: Microestruturas da amostra F25 (75%TEOS, a=10, b=5cm, 150 <i>sprays</i>) e (b) amostra P13 (75%TEOS, 6cm, 150 <i>sprays</i>) com 3 sprays de funcionalizante.	34 -
Figura 5.14: Espectro de transmitância das amostras produzidas com diferentes números de sprays funcionalizantes por SF e PA.	34 -
Figura 5.15: Microestrutura apresentada de uma amostra obtida com solução de HMDSO em <i>o-xylene</i>	35 -
Figura 5.16: Análise de EDS de uma das amostras produzidas com HMDSO.	36 -
Figura 5.17: Influência da concentração das soluções nos valores dos ângulos de contacto na SF. -	36 -
Figura 5.18: Influência da concentração das soluções nos valores dos ângulos de contacto na PA. -	37 -
Figura 5.19: Microestrutura da amostra (a) F6 (25%TEOS), (b) F15 (50%TEOS), (c) F24 (75%TEOS), (d) P1 (25%TEOS), (e) P7 (50%TEOS), (f) P13 (75%TEOS).	38 -
Figura 5.20: Microestrutura da amostra (a) F8 da experiência SF e (b) P1 da experiência da PA.	39 -
Figura 5.21: Amostra em substrato de vidro produzida com o <i>spray</i> mais próximo (s) – evidenciando a presença de estrias - e <i>spray</i> mais afastado (b) – evidenciando maior uniformidade.	40 -
Figura 5.22: Gota de água com corante sobre os vários substratos: (a) vidro, (b) cerâmico liso, (c) cerâmico rugoso, (d) alumínio, (e) aço inox.	43 -
Figura 5.23: Perfil da gota de isopropanol sobre um substrato de alumínio.....	43 -
Figura 5.24: Durabilidade das amostras produzidas na experiência SF.	44 -
Figura 5.25: Durabilidade das amostras produzidas na experiência PA	44 -
Figura 5.26: Perfil de uma gota quando sujeita a uma inclinação de aproximadamente 20°.	45 -

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulos de contacto (adaptado de [13]).	- 6 -
Tabela 4.1: Variações dos parâmetros usados na experiência <i>Flame Spray</i>	- 21 -
Tabela 5.1: Ângulo de contacto para cada uma das concentrações estudadas em cada um dos processos.	- 37 -
Tabela 5.2: Parâmetros escolhidos para a deposição nos substratos cerâmicos (liso e rugoso), alumínio e aço inox.	- 41 -
Tabela 5.3: Valores dos ângulos de contacto obtidos para cada um dos substratos em ambas as experiências.	- 42 -
Tabela 8.1: Influência da funcionalização da superfície nos valores dos ângulos de contacto, na experiência da <i>flame</i>	- 53 -
Tabela 8.2: Influência da funcionalização da superfície nos valores dos ângulos de contacto, na experiência da placa de aquecimento.	- 54 -
Tabela 8.3: Influência do número de <i>sprays</i> funcionalizantes na experiência da <i>flame</i> nos valores dos ângulos de contacto	- 54 -
Tabela 8.4: Influência do número de <i>sprays</i> funcionalizantes na experiência da placa de aquecimento nos valores dos ângulos de contacto	- 55 -
Tabela 8.5: Influência da solução usada antes da funcionalização no valor dos ângulos de contacto.	- 55 -
Tabela 8.6: Influência do líquido usado na medição dos ângulos de contacto.	- 56 -
Tabela 8.7: Variação dos ângulos de contacto ao longo do tempo na experiência da <i>flame</i>	- 56 -
Tabela 8.8: Variação dos ângulos de contacto ao longo do tempo na experiência da placa de aquecimento	- 57 -

Lista de Abreviaturas (lista de símbolos)

θ – Ângulo de contacto

γ – Tensão superficial

TEOS – Tetraetilortosilicato

DRX – Difracção de Raios-X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

SiO₂ – Dióxido de silício

PTFE – Teflon

PFOS – Perfluorooctano

PDMS – Polidimetilsiloxano

PS – Poliestireno

PC – Policarbonato

PMMA – Polimetacrilato de metilo

PET – Politereftalato de etileno

Al – Alumínio

Cu – Cobre

ZnO – Óxido de zinco

TiO₂ – Dióxido de titânio

PVC – Policloreto de vinilo

THF – Tetrahidrofurano

PE – Polietileno

PVDF – Polifluoreto de vinilideno

MTMS – Metiltrimetoxissilano

HMDSO – Hexametildissiloxano

AC – Ângulo de contacto

SF – *Spray-flame*

PA – Placa de aquecimento

Objectivos

Este trabalho teve como principal objectivo o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas com recurso a uma técnica bastante promissora como a pulverização.

Para alcançar o objectivo foram estudadas várias amostras obtidas a partir de uma solução organometálica de TEOS em *o-xileno* que origina nanopartículas de sílica, que, depois de funcionalizadas, tornam a sua superfície hidrofóbica. Nas amostras produzidas verificou-se a influência no ângulo de contacto da: funcionalização da superfície; solução organometálica; o tipo de aquecimento (chama (*flame*) ou placa de aquecimento); distância *spray*/substrato; número de *sprays*; tipo de substrato; molhabilidade da superfície em contacto com diferentes líquidos (exemplo: água, óleo, isopropanol, acetona); durabilidade.

As propriedades das amostras foram estudadas recorrendo a várias técnicas de caracterização entre as quais: espectroscopia do visível; DRX; FTIR; SEM; ângulos de contacto.

1 Introdução

Muitos trabalhos têm sido realizados ao longo dos últimos anos envolvendo as superfícies hidrofóbicas, trabalhos esses que incluem o modelamento teórico das superfícies hidrofóbicas, a descrição de superfícies hidrofóbicas naturais e o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas artificiais. Independentemente do tipo de trabalho, estas têm despertado interesse em várias áreas como: Ciência dos Materiais, Biofísica, Biologia Molecular, Mecânica, Metalurgia, Ciências do Meio Ambiente, Estudos de Petróleo e Indústria automóvel. Como tal, existem muitas patentes que são propriedade de empresas com renome internacional como: Toyota, Toshiba, Siemens, Sony Corporation, Fuji Film, Bayer, entre outras.

Aplicações associadas às superfícies hidrofóbicas passam, por exemplo, por tintas ou vidros com a capacidade de autolimpeza, o que possibilita a construção de edifícios capazes de se manterem permanentemente limpos. Nos automóveis este tipo de superfícies podem ser usadas em pára-brisas permitindo que estes se mantenham constantemente secos e limpos, mesmo em condições atmosféricas adversas. Outro exemplo seriam toalhas de mesa autolimpantes que podem representar uma economia significativa a nível da restauração. Apesar das inúmeras aplicações associadas a este tipo de superfícies, os métodos de produção das mesmas ainda fazem uso de técnicas complexas e demoradas, sendo por isso uma área que ainda carece de alguma inovação. Como tal, este trabalho visa produzir superfícies hidrofóbicas com recurso à técnica de pulverização, devido à sua simplicidade.

Para a apresentação do desenvolvimento do trabalho optou-se por uma estrutura em forma de capítulos. No capítulo 2 é feita uma apresentação dos fundamentos teóricos e conceitos relacionados com as superfícies hidrofóbicas. Também neste capítulo será descrito um resumo do estado da arte relacionado com pesquisas ligadas ao desenvolvimento de superfícies que apresentam na sua composição nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2)

O capítulo 3 apresenta a técnica usada assim como os métodos de caracterização usados ao longo do trabalho. No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos e no capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2 Conceitos Teóricos

2.1 Superfícies hidrofóbicas na natureza

Os fenómenos entre superfícies são responsáveis por muitas das propriedades interessantes que a natureza nos apresenta. Em particular a molhabilidade de uma superfície é uma das mais importantes. Na natureza muitas plantas e animais usam essa propriedade para se manterem secos e/ou limpos. Nos últimos anos, o Homem tem olhado para a natureza como uma fonte inspiradora para o desenvolvimento de novos materiais e/ou sistemas, tentando mimetizá-la. As superfícies hidrofóbicas têm sido foco de um intenso desenvolvimento nos últimos anos levando à criação de vários produtos com propriedades hidrofóbicas ou mesmo super-hidrofóbicas [1], [2].

O estudo deste tipo de superfícies foi inspirado pela compreensão de fenómenos existentes na natureza, como algumas folhas de plantas, penas das aves e asas de alguns insectos [3]. O exemplo mais conhecido é o caso da flor de Lótus, esta planta apresenta elevada repelência à água permitindo o escoamento muito rápido da água mantendo-se sempre limpa. A sua autolimpeza deve-se à rugosidade superficial e à existência de ceras epicuticulares presentes na estrutura hierárquica na folha, como se pode ver na figura 2.1 [4].

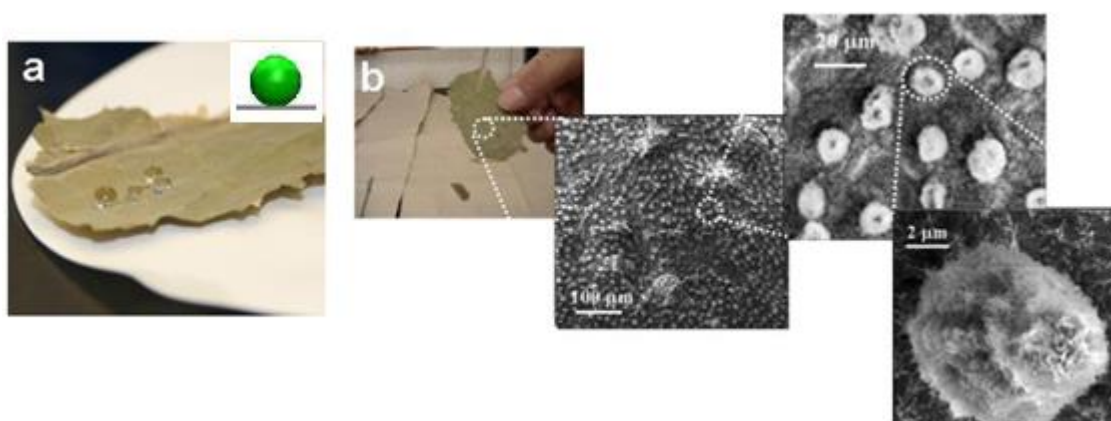


Figura 2.1: Superfície hidrofóbica da folha de Lótus (a) as gotas de água sobre a folha de Lótus, (b) imagens típicas de SEM da estrutura da folha da flor de Lótus (adaptada de [4]).

Devido à nano rugosidade apresentada pela folha, a gota de água contacta com uma pequena área superficial, o que faz com que o ângulo de contacto entre a gota e a superfície da flor de Lótus seja bastante elevado, levando a um aumento da tensão superficial da gota tornando-a assim redonda. Desta forma quando uma gota de água entra em contacto com a superfície da folha da flor de Lótus, esta rola levando consigo as partículas existentes na superfície (figura 2.2). Deste modo, a superfície mantém-se sempre seca e limpa [5], [6].

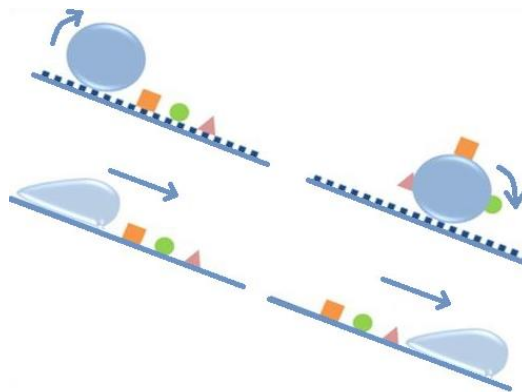


Figura 2.2: Diagrama exemplificando o efeito autolimpante de uma gota de água movendo-se sobre uma superfície super-hidrofóbica (adaptada de [7]).

Tendo em conta o que foi mencionado anteriormente, a flor de Lótus, assim como outras plantas que apresentam propriedades semelhantes, têm a capacidade de se defender de agentes patogénicos e de prevenir a contaminação da sua superfície exposta à luz, permitindo manter trocas gasosas elevadas durante o processo de fotossíntese [3], [7].

No caso das asas das aves ou insectos, por razões óbvias, as suas penas devem ser hidrofóbicas de forma a manterem-se secas e limpas, com cargas iguais de ambos os lados das asas [3], [7].

2.2 Molhabilidade das superfícies e ângulo de contacto

A molhabilidade é uma propriedade importante das superfícies e está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície [8].

Idealmente, a forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido. Num líquido puro, cada molécula é puxada com igual força em todas as direcções pelas moléculas vizinhas, resultando numa força líquida igual a zero. No entanto, as moléculas expostas à superfície não têm moléculas vizinhas em todas as direcções para proporcionar esse equilíbrio de forças. Assim, essas moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas (figura 2.3), originando a criação de uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai a sua área de superfície para manter a menor energia livre de superfície [9], [10].

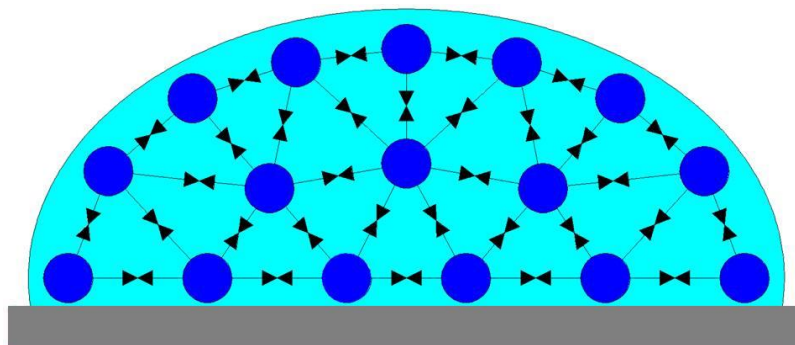


Figura 2.3: A tensão superficial num líquido (adaptada de [15]).

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às tensões interfaciais. Na figura 2.4 encontra-se ilustrada uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S), com o vapor (V) como terceira fase. Neste caso, o ângulo θ definido entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num ponto da linha de contacto com o sólido é definido como sendo o ângulo de contacto [11].

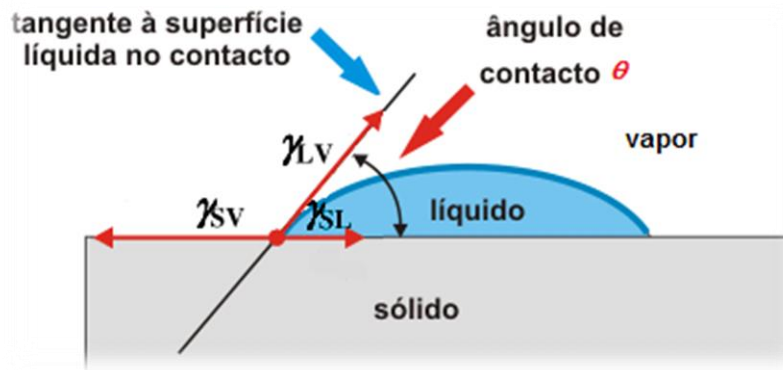


Figura 2.4: Ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida (adaptada de [13]).

Quando a superfície em causa é lisa, homogénea, plana e não deformável, a equação que descreve o equilíbrio das forças que actuam no ponto triplo, é dada pela equação de *Young*:





$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, γ_{SV} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido [8], [12].

A partir do valor obtido para o ângulo de contacto é possível definir qual o grau de molhabilidade de uma superfície. Caso a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor seja superior à tensão superficial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), na equação de *Young*, o $\cos \theta$ será positivo e o ângulo de contacto será inferior a 90° . Neste caso, diz-se que o líquido molha parcialmente a superfície, obtendo-se uma superfície hidrofílica. Na situação inversa, quando $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ os valores de $\cos \theta$ são negativos, pelo que o ângulo de contacto será superior a 90° . Assim, obtém-se uma superfície hidrofóbica, onde o líquido não molha o sólido. Existem ainda as situações extremas que se referem a superfícies super-hidrofílicas, quando o ângulo de contacto é inferior a 10° e às superfícies super-hidrofóbicas quando o ângulo de contacto é superior a 150° [8], [11–14].

A tabela 2.1 mostra para o intervalo de 10° a 150° o perfil evidenciado pela gota em cada tipo de superfícies.

Tabela 2.1: Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulos de contacto (adaptado de [13]).

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

2.3 Efeito da Rugosidade no Ângulo de Contacto

A molhabilidade de uma determinada superfície pode ser determinada essencialmente por dois factores: a estrutura química da superfície e a rugosidade da mesma. Para descrever o efeito da rugosidade numa superfície existem os modelos teóricos de *Wenzel* e de *Cassie-Baxter*, que correspondem aos estados que minimizam a energia do sistema [15].

2.3.1 Modelo de *Wenzel*

Segundo a teoria de *Wenzel*, proposta em 1936, o líquido entra em contacto com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície, tal como se pode ver na figura 2.5-a.

Wenzel definiu que o ângulo de contacto sobre uma superfície rugosa como:

$$\cos \theta_w = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta equação, θ_w é o ângulo de contacto sobre uma superfície rugosa, θ é o ângulo de *Young* para uma superfície lisa e r é o factor de rugosidade, definido como a razão entre a área superficial real e aparente ($r > 1$ para uma superfície rugosa e $r = 1$ para uma superfície perfeitamente lisa) [16]. Segundo a equação $\cos \theta_w \gg 0$ se $\cos \theta > 0$ e $\cos \theta_w \ll 0$ se $\cos \theta < 0$ [17].

De acordo com *Wenzel*, a rugosidade é um parâmetro capaz de induzir tanto o carácter hidrofílico como hidrofóbico numa superfície [18–20].

2.3.2 Modelo de Cassie-Baxter

Relativamente ao modelo de *Cassie-Baxter* (1944), este assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à existência de ar entre as depressões, como ilustrado na figura 2.5-b [18–20].

Neste caso, a interface da superfície do líquido é, na verdade, uma interface que consiste em duas fases, nomeadamente uma interface líquido-sólido e uma interface líquido-vapor, onde cada uma das fases contribui com um ângulo de contacto diferente. Como tal, o ângulo de contacto aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases, como se pode pela equação 3 [15], [16].

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde θ_c é o ângulo de contacto aparente, f_1 e f_2 são as fracções de superfície da fase 1 e fase 2, respectivamente e θ_1 e θ_2 são os ângulos de contacto da fase 1 e 2.

A partir da equação anterior e tendo em conta que numa superfície hidrofóbica a gota de água fica em contacto com as fracções da superfície e do ar que fica concentrado entre as rugosidades, o ângulo de contacto para o ar é de 180° . Assim, se f_2 é a fracção de ar com a qual a água está em contacto, pode-se concluir que [15], [16]:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 - f_2 \quad (\text{Equação 4})$$

Sabendo ainda que as fracções f_1 e f_2 são as fracções que compõem a superfície e que estas possuem os ângulos de contacto θ_1 e θ_2 , respectivamente, conclui-se que $f_1 + f_2 = 1$, como tal:

$$\cos\theta_c = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde f é a fracção da superfície com a qual a gota está em contacto.

Quando uma gota evidencia o comportamento do estado de *Cassie-Baxter*, a pequena área de contacto entre esta e a superfície sólida permite que a gota role facilmente sobre a superfície [15], [16], [18–20] [23].

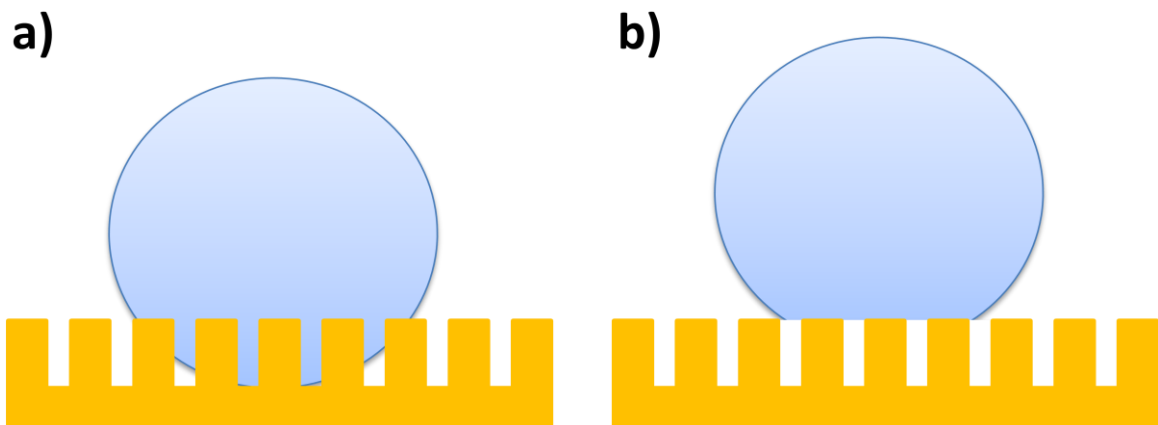


Figura 2.5: Forma da gota segundo (a) o modelo de Wenzel (b) o modelo de Cassie-Baxter (adaptada de [22]).

2.4 Histerese de Ângulo de Contacto

Um aspecto importante para avaliar a molhabilidade de uma determinada superfície é a histerese do ângulo de contacto. Esta é uma medida da aderência de uma gota à superfície que se obtém através da diferença entre o ângulo de contacto de avanço e o de recuo [21], [22].

Existem duas formas de medir a histerese do ângulo de contacto: quando uma gota é colocada sobre um substrato horizontal ou quando é colocada num substrato inclinado. No primeiro caso mede-se a diferença entre os ângulos de avanço e de recuo durante a expansão e contracção da gota, ou seja, quando a água é fornecida ou retirada através de uma agulha. Desta forma, o ângulo de contacto de avanço é obtido quando o volume de líquido atinge o máximo antes da área interfacial líquido-sólido começar a aumentar. O ângulo de contacto de recuo é atingido quando o volume de líquido atinge um mínimo antes de área superficial líquido-sólido começar a diminuir. Na figura 2.6 é possível ver o esquema da medição da histerese num substrato horizontal [21–23].

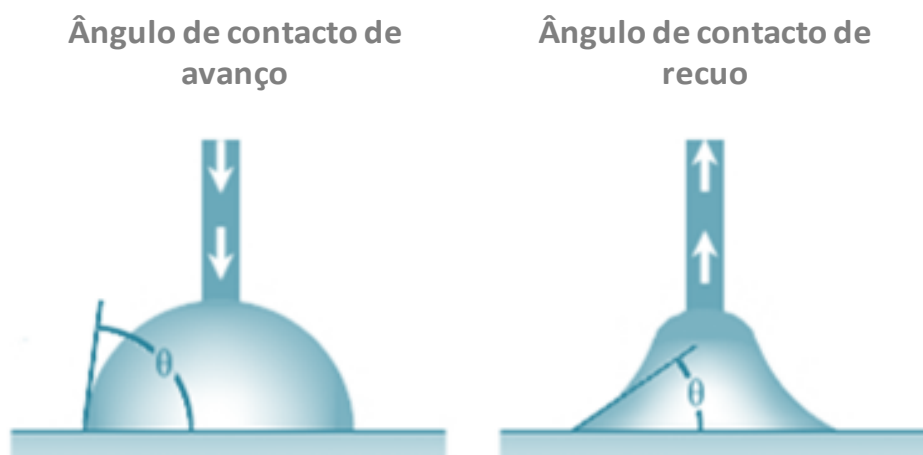


Figura 2.6: Medição do ângulo de contacto de avanço e recuo numa superfície horizontal (adaptada de [24]).

Outra forma de medição da histerese consiste em colocar a gota num substrato inclinado. Neste caso o ângulo de deslizamento, é definido como o ângulo mínimo que o substrato faz com a horizontal para que a gota comece a rolar. A relação entre o ângulo de contacto e a histerese do ângulo de deslizamento é dado pela seguinte equação [25]:

$$\frac{mg(\sin\alpha)}{w} = \gamma_{lv}(\cos\theta_R - \cos\theta_A) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde α é o ângulo de deslizamento, g é a aceleração da gravidade, m a massa da gota, w é o diâmetro da zona de molhagem, θ_A é o ângulo de avanço medido quando a gota começa a avançar e θ_R o ângulo de recuo medido quando a gota abandona a superfície. Assim, tendo em conta a equação 6 pode concluir-se que o ângulo de deslizamento depende da massa e do tamanho da gota, como tal só deve ser realizada quando o tamanho das gotas é o mesmo. No caso das superfícies hidrofóbicas ou super-hidrofóbicas pretende-se que o ângulo de deslizamento e consequentemente a histerese de ângulo de contacto sejam pequenos, para que a gota role apenas com uma pequena inclinação [22], [23]. Na figura 2.7 é possível observar o esquema da medida de histerese.

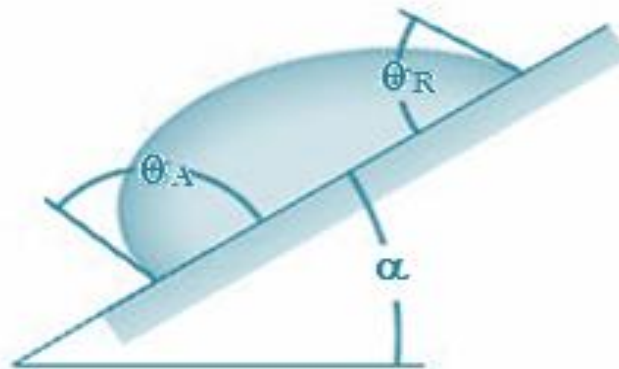


Figura 2.7: Medida de histerese de ângulo de contacto num substrato inclinado (adaptada de [24]).

2.5 Medição de Ângulos de Contacto

Existem vários métodos para a medição de ângulos de contacto, entre os quais o método da gota estática ou sésil, método de *Wilhelmy*, captura de bolha de ar, método do capilar, gota com ângulo de inclinação, método da gota pendente [9], [26], [27]. No entanto, o método utilizado neste trabalho foi o método da gota sésil, devido à sua simplicidade, rapidez de execução e por estar disponível no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT).

No método da gota sésil recorre-se a uma microseringa para a deposição de uma gota de líquido sobre um determinado substrato. A partir do perfil da gota o programa faz o ajuste desse mesmo perfil, tendo em conta a equação de *Young*, desenhando de seguida uma tangente ao perfil da gota que irá determinar o ângulo de contacto entre o líquido e o substrato [28][29].

O equipamento utilizado permite ainda fazer medições de histerese de ângulo de contacto, onde a base do equipamento oscila de forma a obter uma determinada inclinação, que será a inclinação necessária para fazer a gota rolar pela superfície.

2.6 Obtenção de superfícies hidrofóbicas

As superfícies hidrofóbicas podem ser obtidas por vários métodos entre os quais a erosão por plasma [30], padronização litográfica [31], deposição electroquímica [32], métodos sol-gel [33], camada a camada (*layer-by-layer*) [34], deposição química de vapor [35], [36], Dip-coating [8], [37], electrofiação (*electrospinning*) [38], erosão (*etching*) [39], solução de imersão [40] e por pulverização [41]. No caso deste trabalho o método usado foi a pulverização.

2.6.1 Pulverização

Esta técnica de deposição consiste em forçar, com o auxílio de um gás de transporte (ar comprimido) um fluido a passar através de um *nozzle* (bico) produzindo um jacto com um determinado padrão de pulverização. O ar comprimido que entra e atravessa o aerógrafo induz uma diferença de pressão de ar que puxa o fluido para dentro do aerógrafo. De seguida, o fluido é arrastado através do bico onde se mistura com o ar de atomização. À medida que o gatilho é pressionado, o fluxo de ar comprimido aumenta, originando um efeito sifão imediatamente antes do bocal, puxando para o bico o fluido no depósito. O aumento do fluxo de ar comprimido aumenta a velocidade do *spray* [42][43].

Na pulverização existem diversos ângulos de pulverização. Numa pulverização real, o ângulo de pulverização efectivo varia de acordo com a distância, como se pode ver no esquema da figura 2.8.

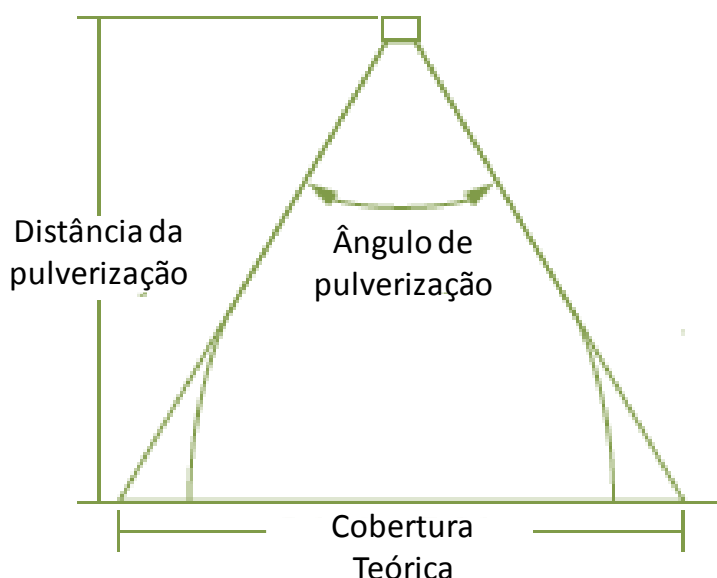


Figura 2.8: Esquema do ângulo de pulverização (adaptada de [42]).

Líquidos mais viscosos que a água formam ângulos de pulverização relativamente menores (ou mesmo um jacto sólido), dependendo da viscosidade, da vazão do bico e da pressão de pulverização. Líquidos com tensões de superfície inferiores aos da água produzirão ângulos de pulverização relativamente mais abertos do que no caso da água. Quanto ao impacto exercido pelo líquido na superfície, este é tanto menor quanto maior for a distância entre o bico e o substrato [42].

2.7 Aplicações

Recentemente tem havido um significativo progresso no desenvolvimento de materiais biomiméticos, nomeadamente no que diz respeito à funcionalização de superfícies de modo a torná-las hidrofóbicas, superhidrofóbicas, etc. Assim sendo, vários investigadores inspirados no efeito de Lótus

têm produzido superfícies hidrofóbicas ou superhidrofóbicas que podem ser usadas em muitas aplicações interessantes nas mais diversas áreas da engenharia. Exemplos dessas aplicações são descritos de seguida.

2.7.1 Têxteis

As superfícies hidrofóbicas são muito usadas na área dos têxteis com o intuito de se produzirem roupas e calçados impermeáveis à água da chuva ou com a capacidade de serem autolaváveis. Nesta área é ainda possível produzir roupas que exibem um efeito antibacteriano de longa duração, sem a necessidade de adição de quaisquer agentes antibacterianos [8], [44], [45]. A figura 2.9 mostra o exemplo de uma aplicação de superfícies hidrofóbicas em luvas.



Figura 2.9: Exemplo de aplicações na área dos têxteis [46].

2.7.2 Metais

O fenómeno da corrosão é um problema inerente aos metais, no entanto os metais que apresentem propriedades hidrofóbicas na sua superfície vêm a sua resistência à corrosão significativamente melhorada, mesmo depois da exposição a condições atmosféricas ambientais durante vários meses [8], [47], [48]. A figura 2.10 mostra um exemplo de aplicação em metais, depois de este ter sofrido um tratamento superficial.

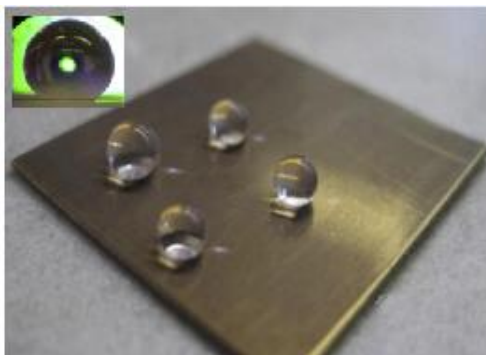


Figura 2.10: Tratamento superficial efectuado sobre aço tornando-o hidrofóbico [49].

2.7.3 Dispositivos

A capacidade de andar sobre a água é um grande sonho para os seres humanos, no entanto tal não é possível, assim na área das superfícies hidrofóbicas têm sido desenvolvidos estudos para que robôs miniaturizados ou futuros sensores de gases ambientais possam flutuar ou mergulhar em vários líquidos orgânicos e aquosos [8], [50], [51]. Ainda na área dos dispositivos as superfícies hidrofóbicas podem ser usadas em transístores de efeito de campo como forma de melhorar o seu desempenho [8], [52]. Actualmente, revestem-se ainda telemóveis ou equipamentos electrónicos com camadas hidrofóbicas para evitar que estes se estraguem ao entrar em contacto com água, como se pode ver na figura 2.11.

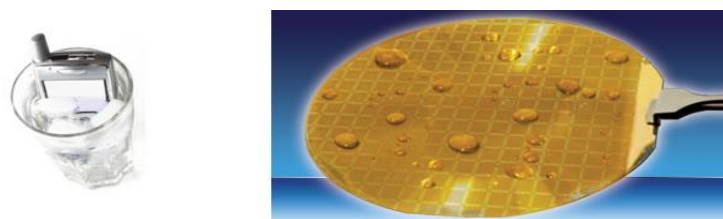


Figura 2.11: Exemplos de aplicações na área da electrónica [53].

2.7.4 Separação Água/Óleo

A separação da água do óleo é possível de ocorrer por exemplo em membranas, sempre que estas possuam simultaneamente propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, onde devido a hidrofobicidade a água permanece por cima da membrana e o óleo ao ser absorvido consegue passar para o outro lado da membrana, ou vice-versa caso o material possua propriedades oleofóbicas e hidrofílicas, como se pode ver no exemplo da figura 2.12 [8], [54].

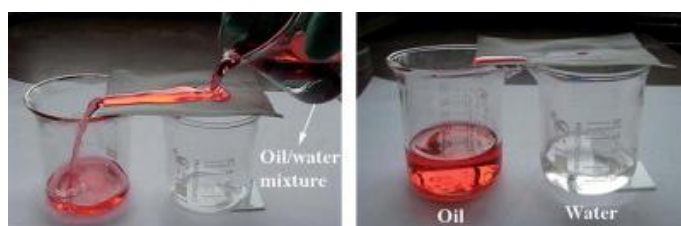


Figura 2.12: Exemplo de aplicação de separação água/óleo [8].

2.7.5 Revestimentos

Podem projectar-se tintas, vernizes e materiais de revestimento utilizados na construção para que estes apresentem propriedades hidrofóbicas quando são aplicados. Desta forma é possível obter fachadas residenciais e comerciais, loiças sanitárias, janelas e veículos que exibam propriedades autolimpantes, dispensando assim a necessidade de lavagem, o que contribui para a economia de água

e redução de utilização de detergentes, factores de grande importância sob o ponto de vista ambiental [7], [55]. Na figura 2.13 é possível ver um exemplo de um revestimento hidrofóbico em óculos.



Figura 2.13: Exemplo de aplicação na área dos revestimentos [56].

2.7.6 Poupança de Energia

Nesta área as superfícies hidrofóbicas podem ser usadas em fatos de banho ou embarcações, onde ocorre a redução da fricção, permitindo adquirirem maiores velocidades. É possível também criar estruturas como construções submersas, onde estas ficam protegidas da corrosão provocada pela água e incrustação de animais e espécies marítimas [55]. A figura 2.14 mostra o exemplo de um fato de banho hidrofóbico que apresenta características semelhantes à pele do tubarão.

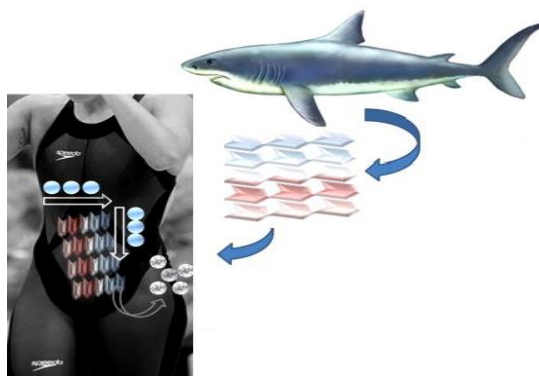


Figura 2.14: Exemplo de fato de banho com características semelhantes à pele do tubarão que permite diminuir o atrito na água [57].

2.7.7 Células Solares

Um dos problemas da tecnologia dos painéis solares é o facto de estes se manterem ao ar livre, tendo por isso a tendência para acumularem sujidade. Por sua vez esta sujidade impede que toda a luz proveniente do sol atinja a superfície das células solares e como tal, reduz a sua eficiência e tempo de vida. Revestir o painel solar (figura 2.15) com uma camada hidrofóbica permite que esta se mantenha consideravelmente mais limpa, aumentando desta forma a durabilidade da célula, assim como o seu rendimento em termos energéticos [55].

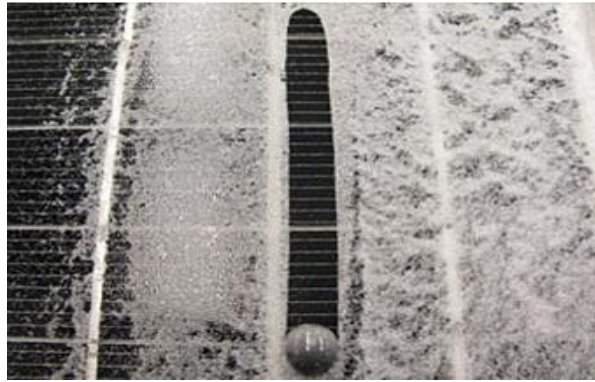


Figura 2.15: Aplicação das superfícies hidrofóbicas em painéis solares [58].

2.7.8 Outras

As superfícies hidrofóbicas podem ser ainda usadas por exemplo em instrumentos/utensílios médicos, figura 2.16, para que estes se mantenham sempre limpos e livres de bactérias e fungos. Urinóis nanotecnológicos são outro exemplo de aplicação, onde devido ao fenómeno da hidrofobicidade os líquidos são repelidos, eliminando odores e vestígios. Estas superfícies também podem ser usadas em toalhas autolimpantes, sendo uma aplicação muito útil a nível da restauração [55][59].



Figura 2.16: Exemplo de aplicação em dispositivos médicos [60].

3 Estado da Arte

A mimetização das superfícies hidrofóbicas tem sido uma área de investigação bastante activa nos últimos anos. Este tipo de superfícies podem ser obtida por diversas técnicas (sub-capítulo 2.6), no entanto neste trabalho a técnica usada é a pulverização, por ser um processo muito barato e versátil como mencionado anteriormente.

Os materiais mais usados no fabrico deste tipo de superfícies são o teflon (PTFE), sulfureto de perfluorooctano (PFOS), polidimetilsiloxano (PDMS), poliestireno (PS), polycarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), nanofibras de PS, nanofibras de polianilina, politereftalato de etileno (PET), Alumínio (Al), cobre (Cu), silício (Si), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO_2) e o dióxido de silício (SiO_2) [61]. Estes podem ser depositados sobre diversos substratos como substratos metálicos, ouro (Au), Cu, Zn, Al, vidro, tecido ou ainda papel [62].

Neste trabalho pretende-se que os revestimentos usados sejam à base de SiO_2 , por este ser um material de baixo custo, bastante abundante, não tóxico e inerte. Nos últimos anos têm sido realizados vários estudos de superfícies à base de SiO_2 como superfícies hidrofóbicas. São alguns desses estudos que se referem de seguida.

Em 2008, Manoudis e colaboradores apresentaram uma estratégia para a produção de superfícies hidrofóbicas onde as nanopartículas de SiO_2 foram dispersas em soluções de polimetacrilato de metilo (PMMA) e numa solução de um poli alquil siloxano comercial (Rhodorsil 224) sendo de seguida pulverizadas em vários tipos de superfícies. De acordo com os resultados, formou-se uma superfície áspera, que exhibe propriedades repelentes de água, com um ângulo de contacto entre 154° e 164° e uma histerese de ângulo de contacto de 5° [63].

Em 2010, Guo e colaboradores desenvolveram um método eficiente para o fabrico de revestimentos hidrofóbicos à base de sílica, através da adição de nanopartículas de SiO_2 modificadas. É importante notar que os revestimentos nanocompósitos hidrofóbicos podem ser facilmente conseguidos, sem qualquer tratamento adicional de energia de baixa superfície. Assim sendo, foram efetuadas duas sínteses, uma síntese de policloreto de vinilo (PVC) onde foi dissolvido tetra-hidrofurano (THF) à temperatura ambiente e posteriormente o polímero foi dissolvido usando nanopartículas de SiO_2 ; na síntese de nanocompósito de polietileno (PE), este foi lentamente dissolvido em xileno e posteriormente foi completamente dissolvido após a adição das nanopartículas de SiO_2 . Depois das caracterizações necessárias efetuadas verificou-se que a superfície preparada possuía propriedades hidrofóbicas, não só para a água pura, como também para água corrosiva sob condições ácidas ou básicas [64].

Em 2011, investigadores decidiram usar um método simples, utilizando técnicas de revestimento por imersão para fabricar um composto à base de NH_4VO_3 e SiO_2 com a finalidade de ser aplicado sobre diversas superfícies. Depois do composto colocado sobre a superfície desejada, esta foi caracterizada recorrendo a técnicas como DRX, SEM, FTIR e foram ainda efetuadas medidas para

determinação do ângulo de contato. As superfícies produzidas apresentava uma estrutura hierárquica à micro e nanoescala e um ângulo de contacto de 167° [65].

Outros trabalhos efectuados por *Shuai Wang* e colaboradores referem o uso do *eletrospinning* como técnica promissora para desenvolver superfícies hidrofóbicas usando alguns polímeros com energias superficiais baixas. Neste estudo, as nanopartículas de SiO₂ modificadas por epóxi-siloxano são dispersas numa solução precursora de polifluoreto de vinilideno (PVDF) e de seguida, segue-se o processo de *eletrospinning*, onde as nanopartículas de SiO₂ são irregularmente incrustadas na superfície do substrato para gerar rugosidade, sendo esta estrutura responsável pela superhidrofobicidade e pelas propriedades de auto-limpeza [61].

Estudos de 2011, efectuados por *Shuliang Wang* mostram o fabrico de superfícies hidrofóbicas em madeira por um processo de sol-gel. Neste trabalho, a superfície hidrofóbica de madeira foi obtida pela preparação de revestimentos de sílica sobre a superfície por um processo de sol-gel e pelo tratamento de fluoração de revestimentos de sílica com o agente de modificação de superfície POTS. Eventualmente, a superfície da madeira hidrofóbica foi obtida pela combinação da rugosidade da superfície dos revestimentos de silicone de alta e baixa energia de superfície livre do filme POTS, e a superfície de madeira obtida mostra um ângulo de contacto de 164° e uma histerese de ângulo de contacto inferior a 3° [66].

Nesse mesmo ano, outras pesquisas, efectuadas por *L. Jian* foram feitas, entre as quais um trabalho cujo objetivo foi produzir superfícies hidrofóbicas de papel por pulverização de nanopartículas de SiO₂ em suspensão. Depois de analisados os resultados verificou-se que as nanopartículas no papel, eram altamente transparentes, para além disso a superfície apresentava um ângulo de contacto de 163° e uma histerese de ângulo de contacto de 3° [67].

Ainda no ano de 2012, Lathe e os seus colaboradores prepararam revestimentos superhidrofóbicos pelo processo sol-gel com derivados de micropartículas de SiO₂ pelo método de pulverização. Neste caso, o metiltrimetoxissilano (MTMS) foi utilizado como um precursor sol-gel para se preparar o revestimento. Os revestimentos preparados apresentavam ângulos de contacto de 162° e uma histerese de ângulo de contacto de 6° [68].

No mesmo ano por Ogiwara e colaboradores, foram estudadas outras técnicas de pulverização, onde nanopartículas de SiO₂ foram suspensas em álcool. Depois de formada a solução esta foi pulverizada sobre papel. Neste caso, a superhidrofobicidade depende dos estados de agregação das nanopartículas, as quais são determinadas pelo tipo de álcool usado nas suspensões. No final, obteve-se uma superfície com um ângulo de contacto de 155° e uma histerese de ângulo de contacto de 7.2° [69].

Outros trabalhos semelhantes ao desenvolvido neste trabalho foram realizados por Tricoli e seus colaboradores. Estes produziram sobre um substrato de vidro nanofios de sílica com recurso a uma chama de *spray pyrolysis*, usando as soluções organometálicas de hexametildissiloxano (HMDSO) ou TEOS em *o-xileno*. Estas soluções originavam superfícies hidrofílicas constituídas por nanofios de sílica, onde esses fios depois de funcionalizados davam origem a uma superfície hidrofóbica [70].

Neste trabalho alterou-se o esquema de montagem da experiência, a concentração das soluções, fonte de aquecimento e os substratos usados da experiência efectuada por [70]. A principal vantagem da produção deste tipo de superfícies hidrofóbicas é o facto de ser uma técnica simples, sendo apenas necessárias duas soluções, que possibilita a passagem rápida de uma superfície hidrofílica para hidrofóbica, com propriedades que se mantem durante vários meses.

4 Técnicas de Deposição e de Caracterização

Depois de produzidas pela técnica de pulverização, as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: Espectroscopia do Visível – para determinação da transmitância; Difrração de Raios-X (DRX) – para determinação das fases cristalinas presentes nas amostras; Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) – determinação de ligações químicas; Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) – análise morfológica superficial das amostras; medidas de ângulo de contacto – determinação do ângulo entre a gota de líquido e a superfície produzida; medidas de histerese de ângulo de contacto – determinação do ângulo de inclinação necessário para que a gota comesse a rolar.

4.1 Deposição dos filmes

4.1.1 Preparação e deposição das soluções

As soluções usadas neste trabalho foram preparadas de acordo com o protocolo sugerido por [70].

A produção de superfícies hidrofóbicas passou pela pulverização dos substratos com dois tipos de solução. Inicialmente pulverizaram-se os substratos com uma solução de Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, pureza = 98%) em *o-xileno* (Sigma – Aldrich, pureza $\geq 98\%$) (com diferentes concentrações), que originou a formação de nanopartículas de SiO_2 . Para determinar qual a influência da concentração da solução nos resultados finais, fez-se variar a quantidade de TEOS em *o-xileno*, usando as concentrações de 25%, 50%, 75% em TEOS. Posteriormente pulverizaram-se as mesmas amostras com uma solução de perfluorooctilo triethoxysilano (Aldrich, pureza = 98%) em hexafluorobenzeno (Aldrich, pureza = 99%) com uma razão volumétrica de 1:8, cujo objectivo é funcionalizar as nanopartículas anteriormente formadas

Sempre que foram preparadas, as soluções foram agitadas por um agitador magnético durante 5 minutos, e só depois pulverizadas nas superfícies desejadas.

Uma das variáveis impostas no trabalho foi a solução organometálica¹ usada. Assim, prepararam-se soluções de hexametildisiloxane (HMDSO) em *o-xileno*, usando as mesmas concentrações para o caso do TEOS. No entanto, devido à reactividade apresentada pela amostra quando exposta à chama, esta solução foi apenas usada no caso da experiência da placa de aquecimento.

¹ Composto que contém pelo menos uma ligação carbono – metal. No entanto é possível o carbono ligar-se a outro tipo de elementos como por exemplo o silício, como no caso deste trabalho, chamando-se nesse caso organosilano.

4.1.2 Sistema de pulverização

O sistema de pulverização foi montado de acordo com o esquema indicado na figura 4.1 e 4.2, para experiência *Spray-Flame* (SF) e placa de aquecimento (PA) respectivamente.

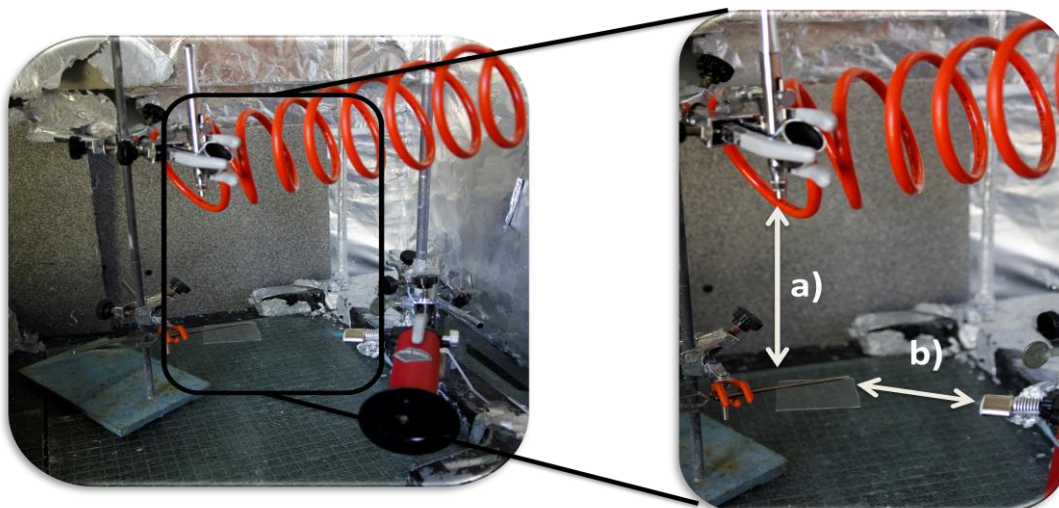


Figura 4.1: Esquema da montagem usada na experiência SF (a) distância *spray* – substrato, b) *spray* - flame.



Figura 4.2: Esquema da montagem usada na experiência PA, (a) distância *spray*-substrato.

Em ambos os casos um aerógrafo (*wuto 7901-BL* – figura 4.3), foi ligado a um sistema de ar comprimido a uma pressão de 7 bar, e fixo em posição frontal ao substrato, sendo a sua distância ajustável.



Figura 4.3: Aerógrafo usado nas deposições.

As amostras foram depositadas com diferentes parâmetros de deposição e em diferentes substratos (vidro, azulejo cerâmico, alumínio, aço inox). Para tal variou-se: 1) aquecimento do substrato com uma chama dirigida (SF), que manteve o substrato a uma temperatura de aproximadamente 150°C - figura 4.1; 2) aquecimento PA, sendo a temperatura do substrato de aproximadamente 100°C, figura 4.2.

Para cada um dos casos variou-se a distância do aerógrafo ao substrato e o número de pulverizações (*sprays*) de acordo com a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Variações dos parâmetros usados na experiência *Spray-Flame* e Placa de aquecimento.

	Parâmetro	Variações
<i>Spray-flame</i>	a) ²	10 ou 15cm
	b) ³	5 ou 10cm
	Número de <i>sprays</i> ⁴	50, 80, 100 ou 150x
Placa de aquecimento	a)	6, 8, 10, 12 ou 15cm
	Número de <i>sprays</i>	100 ou 150x

Depois de produzidas as amostras foram efectuadas medidas de ângulo de contacto com água para determinar qual o grau de hidrofobicidade das superfícies. O ângulo de contacto foi também medido com isopropanol, acetona e *o-xileno*.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Espectroscopia do visível

A técnica de espectroscopia do visível permite obter a transmitância das amostras produzidas sobre vidro na gama de comprimentos de onda dos 190 nm até 900 nm. Os ensaios de espectroscopia do visível foram realizados num equipamento *T90+ UV/VIS Spectrometer* da *PG Instruments Ltd*.

O modo de funcionamento de um espectrofotómetro pode ser obtido através da referência [71].

² Distância *spray*-substrato

³ Distância *spray-flame*

⁴ Número de pressões exercidas no manípulo do aerógrafo

O procedimento para a obtenção dos espectros de transmitância consistiu em programar o intervalo de varrimento pretendido (190 a 900 nm) e em determinar a linha de base, para que o sistema calibrasse o feixe de referência e o feixe da amostra com a mesma intensidade de sinal no detector. Posteriormente, a amostra em substrato de quartzo foi colocada no porta-amostras e fez-se passar um feixe pela mesma. O feixe de referência manteve-se ao ar. Deste modo os espectros de transmitância obtidos são referentes ao vidro de quartzo com a camada de SiO₂ depositada numa das faces.

4.2.2 Difracção de Raios-X

A técnica de difracção de raios-X (DRX) foi utilizada no sentido de verificar se os revestimentos produzidos eram amorfos ou cristalinos.

Quando uma amostra cristalina é sujeita a um feixe de raios-X, a reflexão do feixe em cada um dos diferentes planos presentes na amostra é detectada a um determinado ângulo, que obedece à lei de *Bragg*, dada por: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Esta equação relaciona o comprimento de onda da radiação λ , a distância interplanar, d , e o ângulo de difracção θ . Para a obtenção da intensidade do sinal do feixe difractado é feita a contagem do número de fotões que atingem o sensor para cada valor de 2θ [72].

As propriedades estruturais dos filmes foram analisadas usando o aparelho *X'pertPRO* da *PANalytical* com radiação CuK α a 45 kV e 40 mA, equipado com um detector *X'Celerator*. Os difractogramas foram obtidos com um passo de varrimento de 0,02°, com uma gama de 2θ entre 10-90°.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar quais os compostos presentes nas amostras. Neste caso o equipamento utilizado foi um *Nicolet 6700* da *Thermoelectron Corporation*.

Esta técnica permite obter espectros de absorção associados à vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra. O princípio físico baseia-se na interacção de um feixe de radiação electromagnética com a amostra na região do infravermelho. Quando a frequência da radiação incidente se aproxima de uma das frequências da vibração de um determinado grupo molecular, a amostra absorve energia o que origina um pico de absorção no espectro [73], [74].

Tal possibilita identificar espécies, grupos funcionais e ligações entre os elementos que constituem o material. Existem vários tipos de vibrações possíveis (*stretching*, *bending*, *scissoring*, *rocking*, *wagging*, *twisting*) identificáveis através da frequência de vibração dada pelo número de onda característico, e desta forma é possível identificar qual o grupo funcional das moléculas da amostra [73], [74].

4.2.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

Esta técnica permite obter imagens de alta resolução da superfície da amostra a analisar por incidência de um feixe de electrões dentro de uma câmara de vácuo. A interação do feixe com a superfície da amostra provoca a emissão de electrões que são detectados num detector de alta resolução e a partir desse sinal é realizada a imagem superficial da amostra. A partir das imagens obtidas por SEM é possível retirar informação sobre a rugosidade, porosidade (ou agregados de partículas) e diâmetro das partículas da amostra em causa [75]. No mesmo equipamento é ainda possível efectuar uma análise Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) que é uma técnica analítica usada para determinar qual a composição química da amostra.

A morfologia da superfície e a análise de EDS foi efectuada no microscópio electrónico de varrimento com feixe de iões focalizado (SEM-FIB) – Auriga Zeiss.

4.2.5 Medidas de Ângulos de Contacto

A molhabilidade da superfície de todas as amostras foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contacto usando o sistema *Contact Angle System OCA* da *Dataphysics*, sendo as medidas feitas ao ar e à temperatura ambiente.

Sobre a superfície de cada amostra foi depositada uma gota (volume da gota = 5 μ l). Posteriormente é captada uma imagem da gota por uma câmara digital e os ângulos de contacto são medidos com recurso a um programa existente no mesmo equipamento. Esse programa faz o ajuste do perfil da gota tendo em conta a equação de Young e traça uma tangente ao perfil da mesma, a partir da qual se determina o ângulo de contacto entre o líquido e o substrato [76].

Na figura 4.4 mostra-se uma fotografia do equipamento utilizado assim como o perfil de uma gota.

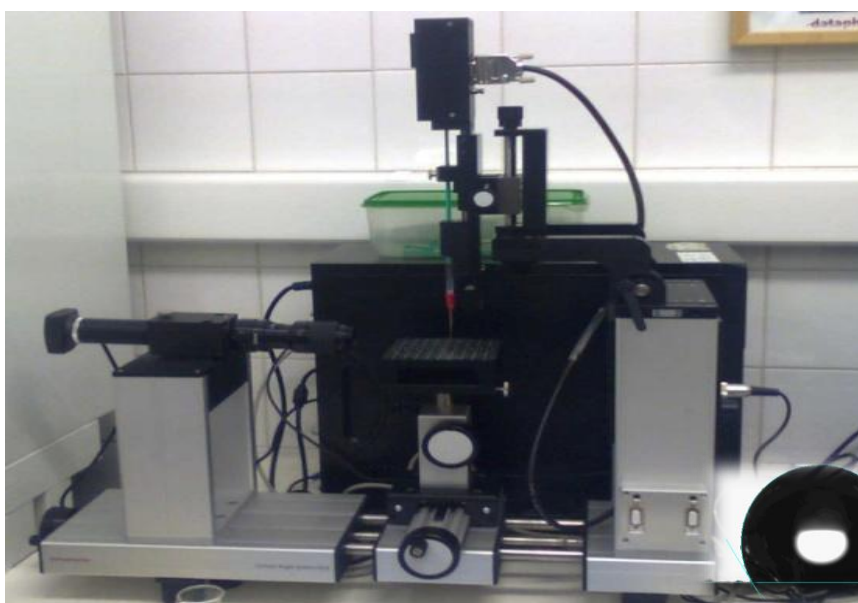


Figura 4.4: Equipamento utilizado para medição do ângulo de contacto e imagem obtida da gota.

4.2.6 Medidas de Histerese de Ângulo de Contacto

A histerese de ângulo de contacto é uma medida importante para caracterizar uma superfície hidrofóbica. Tal como nas medidas de ângulo de contacto coloca-se uma gota no substrato em estudo, no entanto neste caso em vez da plataforma se manter na horizontal esta vai sendo basculada para que a gota comece a rolar pela superfície. No caso das superfícies hidrofóbicas pretende-se que esse ângulo de inclinação não ultrapasse em muito os 20°, sendo o valor ideal inferior a 10°. Este tipo de medidas foi obtido usando o equipamento *Contact Angle System OCA* da *Dataphysics* com uma mesa de inclinação electrónica, que permite obter inclinações que vão até aos 90°.

5 Resultados

Como referido ao longo do trabalho, a técnica escolhida para a deposição dos filmes foi a pulverização. Nos filmes estudou-se a influência da funcionalização da superfície, o tipo de aquecimento usado para o substrato, as diferentes concentrações de solução, a distância *spray*-substrato, o número de *sprays*, o tipo de substrato e a durabilidade dos filmes.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada um dos estudos acima referidos.

5.1 Análise dos filmes de TEOS

Todas as amostras produzidas foram pulverizadas com uma solução composta por TEOS e *o*-xylene, com diferentes concentrações. O TEOS é uma solução organometálica que origina a formação de nanopartículas de sílica. No entanto, como as superfícies apresentavam um carácter hidrofílico estas foram sujeitas a uma nova pulverização, desta vez com uma solução de perfluorooctilo triethoxysilano e hexafluorbenzeno com uma razão volumétrica de 1:8. Esta solução funcionaliza as nanopartículas de sílica. Essa funcionalização é originada pelo ataque do nucleófilo do grupo hidroxilo (da superfície de SiO_2) ao átomo de silício (Si) da molécula de perfluorooctilo triethoxysilano (figura 5.1). Desta reacção liberta-se uma molécula de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) que evapora durante a secagem dos filmes. Na solução funcionalizante o hexafluorbenzeno funciona como solvente do composto organosililado e evapora também durante a secagem. Desta forma, depois de funcionalizadas as superfícies, obtiveram-se valores de ângulo de contacto superiores a 90° devido à hidrofobicidade apresentada pelas moléculas anfífilas que apresentam grupos de fluor (F) nas suas “caudas”.

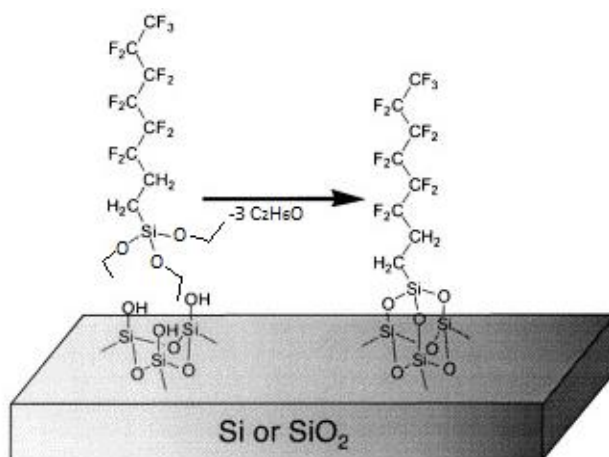


Figura 5.1: Esquema demonstrativo da reacção que ocorre à superfície resultante da funcionalização.

As superfícies produzidas foram posteriormente analisadas em termos de composição, estrutura e transmitância.

5.1.1 Análise composicional: FTIR

O espectro de FTIR obtido para uma das amostras (F22 – 75% em TEOS, distâncias: a=10cm, b=5cm, 80 *sprays*) encontra-se representado na figura 5.2. Este espectro apresenta dois picos evidentes e um terceiro pico não completo (uma vez que o número de onda vai apenas até aos 500 cm^{-1}). No entanto este pico é também característico da absorção resultante dos grupos Si-O-Si.

Apesar de incompleto, o pico na banda de frequência mais baixa ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) corresponde ao modo de vibração *rocking*, devido ao movimento para fora do plano do átomo de oxigénio. A frequência de vibração intermédia (758 cm^{-1}) vibra segundo o modo *bending*, onde o átomo de oxigénio se movimenta na direcção do plano de Si-O-Si ao longo da bissetriz do ângulo do Si-O-Si. Relativamente ao pico mais intenso, que surge a uma frequência de aproximadamente 908 cm^{-1} , este corresponde também ao grupo Si-O-Si e vibra segundo o modo *stretching* [77–79]. Tendo em conta a presença dos grupos Si-O-Si é possível afirmar que a superfície da amostra apresenta efectivamente na sua composição SiO_2 .

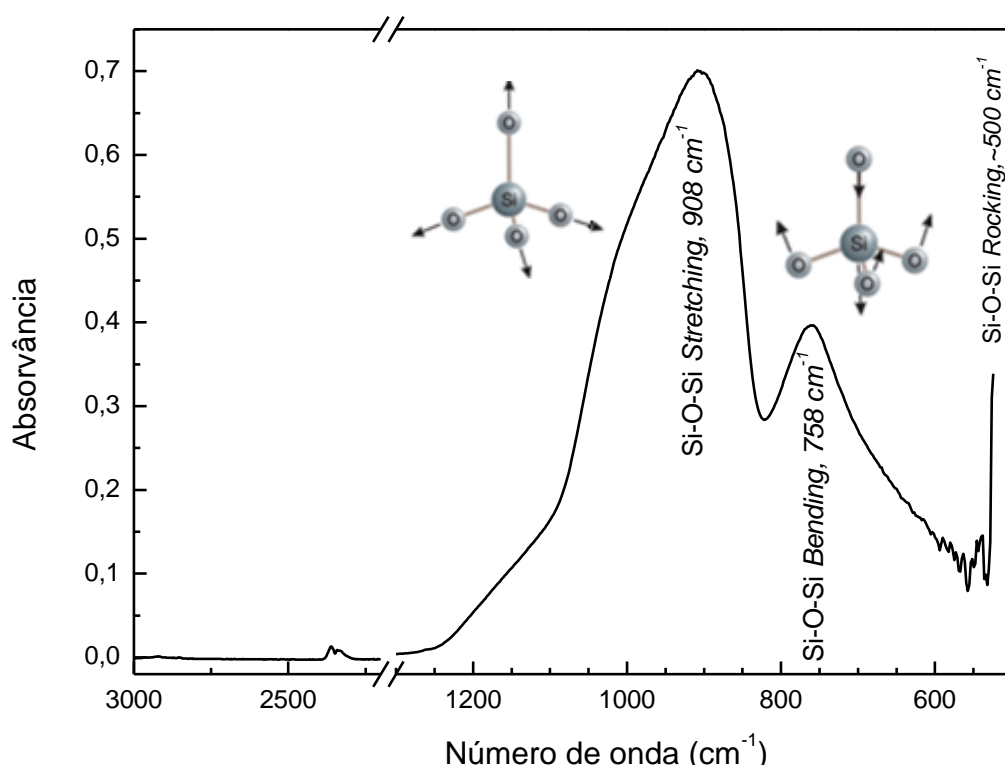


Figura 5.2: Espectro de FTIR da amostra F22 (75%TEOS, a=10, b=5cm, 80 *sprays*).

5.1.2 Estrutura

O padrão de DRX de uma das amostras produzidas encontra-se na figura 5.3. O difractograma mostra que as amostras são amorfas (o espectro é similar para as outras amostras), uma vez que não apresenta picos devido a orientações cristalográficas, mas apenas uma “bossa” a cerca de $2\theta=23^\circ$.

Esta bossa é típica da sílica amorfa e das nanopartículas de sílica que neste caso apresentam a mesma estrutura.

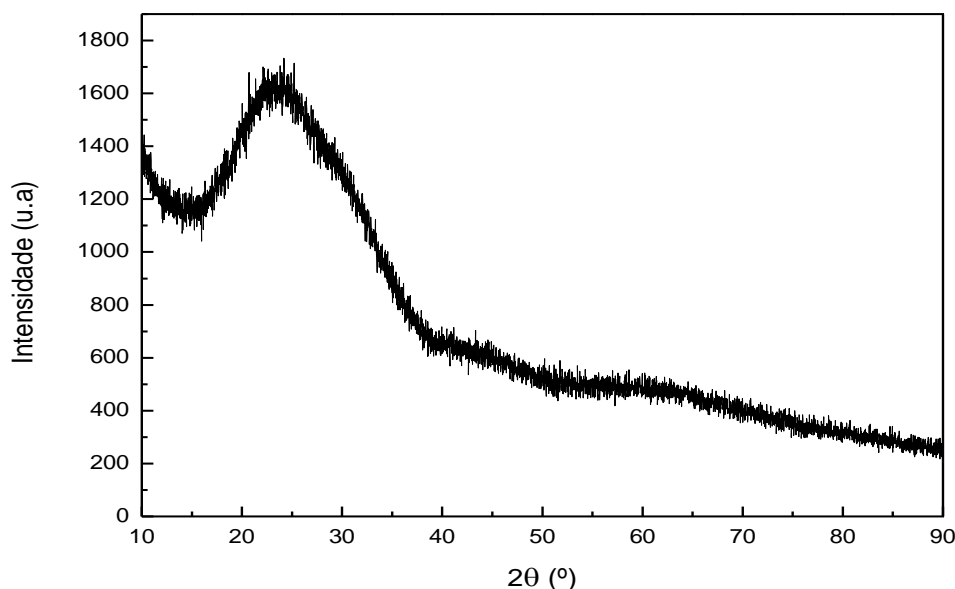


Figura 5.3: Difractograma DRX da amostra F22 (75%TEOS, a=10,b=5cm, 80sprays).

5.1.3 Transmitância

As superfícies hidrofóbicas são muito usadas em janelas, espelhos retrovisores e em outras aplicações onde a transparência das superfícies na gama do visível é um parâmetro importante. Na figura 5.5 mostram-se os espectros de transmitância das amostras produzidas com 50% TEOS e com aquecimento de substrato por SF e PA, antes e depois da funcionalização da superfície. Os espectros foram obtidos sem utilização de vidro de referência pelo que os valores apresentados incluem os valores de transmitância do vidro de quartzo. Para comparação encontra-se no gráfico o espectro de transmitância do vidro utilizado (quartzo).

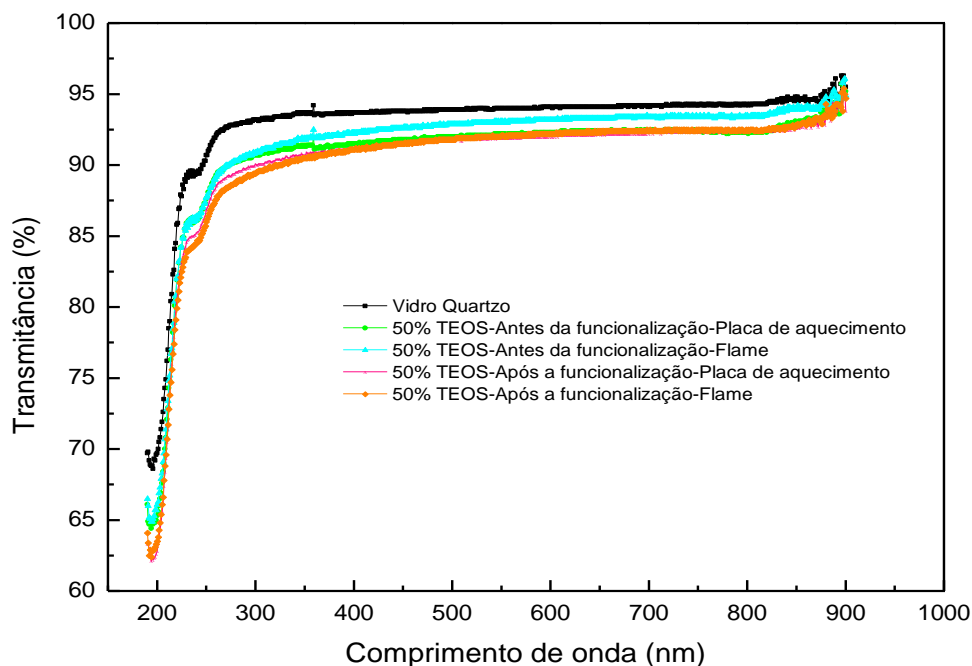


Figura 5.4: Espectros de transmitância das amostras produzidas para a concentração de 50% em TEOS.

As curvas da figura 5.4 mostram que todas as amostras produzidas apresentam uma transmitância inferior à do vidro de quartzo limpo (~95% entre 400 e 850 nm), o que é expectável devido à existência de um filme na superfície do vidro. Em geral, observa-se que a funcionalização das superfícies não tem praticamente influência na transmitância final da amostra, pelo que tanto o caso da superfície hidrofílica (antes da funcionalização) como o caso da superfície hidrofóbica (após a funcionalização) apresentam valores de transmitância que rondam os 89% e 92%, entre os 400 e os 850 nm.

Desta forma, devido à elevada transmitância pode-se concluir que este é um bom método para se produzirem superfícies hidrofóbicas transparentes, pois praticamente toda a luz incidente é transmitida na gama do visível.

5.2 Funcionalização da superfície

A etapa de funcionalização das nanopartículas de SiO_2 com perfluorooctilo triethoxysilano e hexafluorobenzene com uma razão volumétrica de 1:8 mostrou-se essencial para obter superfícies hidrofóbicas.

Os ângulos de contacto antes e após a funcionalização das superfícies das amostras produzidas com SF e PA estão representados no gráfico da figura 5.5. Na medição dos ângulos de contacto efectuaram-se 5 medidas para cada uma das amostras, sendo o valor apresentado o valor médio (valores médios e erro em anexo, tabela 7.1).

Tendo em conta os valores apresentados no gráfico, para o caso das amostras obtidas por SF, é possível afirmar que os ângulos de contacto antes da funcionalização variavam aproximadamente entre os 30° e os 60° para qualquer uma das composições das soluções, sendo estes valores inferiores ao valor do ângulo de contacto apenas do vidro, que é aproximadamente 65°. Após a funcionalização da superfície, os valores de ângulos de contacto aumentaram para valores entre os 100° e os 125°.

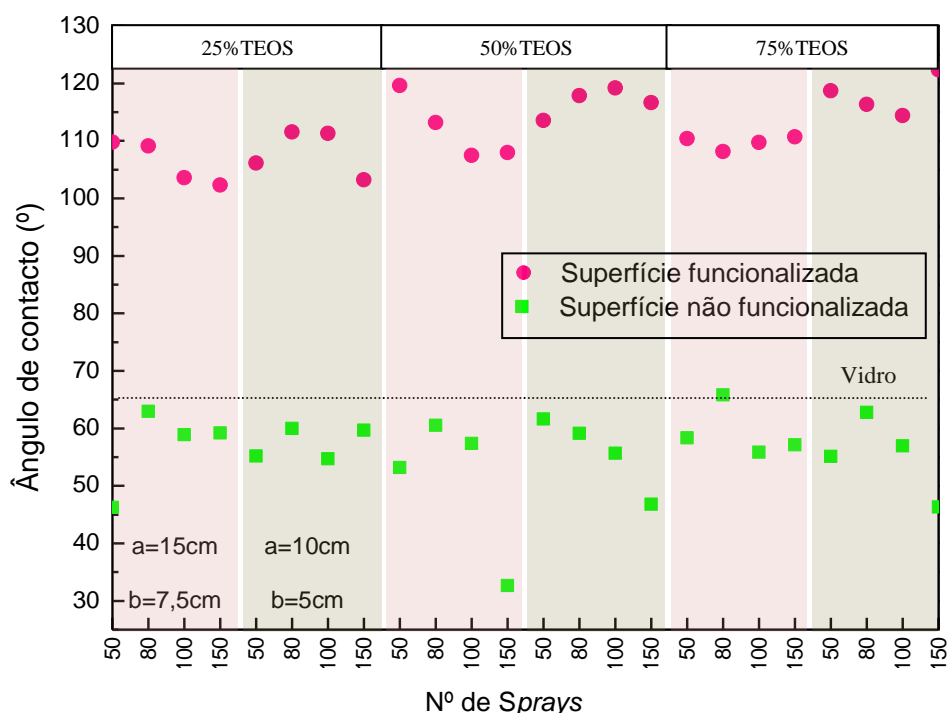


Figura 5.5: Influência da funcionalização das superfícies na experiência *Spray Flame*, com a variação dos parâmetros: número de sprays, distâncias substrato bico do aerógrafo (a) e chama (b).

Para além da influência da funcionalização, os resultados do gráfico 5.5 mostram ainda a influência da percentagem de TEOS na solução e do número de *sprays* para dois valores distintos de distância *spray*/substrato a e b. A influência destes valores está salientada por cores diferentes e o número de *sprays* pode ler-se no eixo das abcissas para cada um dos outros parâmetros. Em geral, observa-se que sem funcionalização da superfície o ângulo de contacto apresenta uma dispersão grande de valores não existindo uma correlação entre os valores dos ângulos de contacto e os parâmetros variados. Excepto na condição: 50% TEOS com a=10cm e b=5cm, onde parece existir um decréscimo do valor do ângulo com o aumento do número de *sprays*. Tal tendência não se verifica para mais nenhuma outra condição. Com a funcionalização da superfície é mais notória a influência dos parâmetros de deposição, havendo uma correlação entre o número de *sprays*, as distâncias a e b e também com a percentagem de TEOS (resultados apresentados nos próximos sub-capítulos).

O incremento nos valores dos ângulos de contacto, responsáveis pela passagem do estado hidrofílico a hidrofóbico é comprovado por diferenças existentes a nível microestrutural, como se podem ver na figura 5.6.

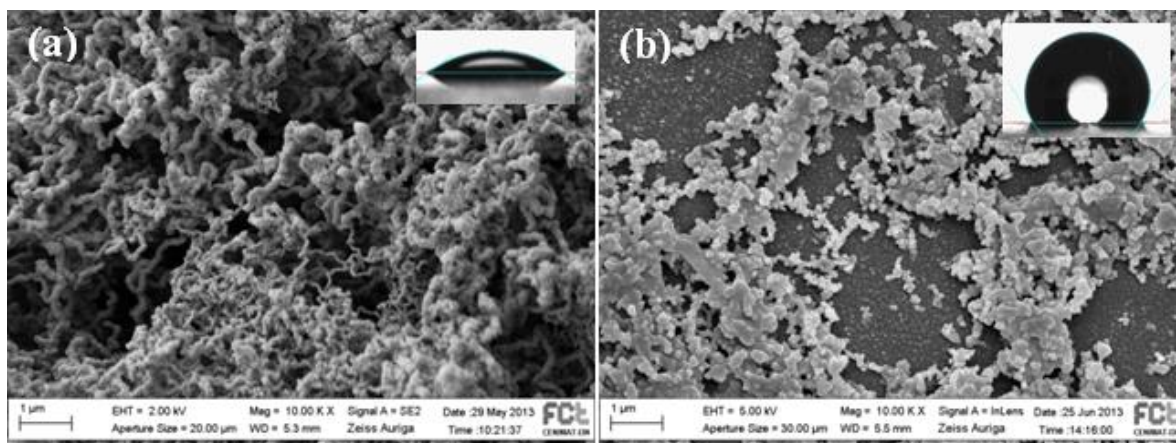


Figura 5.6: (a) Microestrutura da amostra F12 (50% em TEOS, $a=15$, $b=7,5$ cm, 150sprays) antes da funcionalização e (b) microestrutura da mesma amostra depois da funcionalização.

A imagem de SEM da figura 5.6 a) mostra a superfície da amostra produzida por pulverização com uma solução de 50% TEOS, $a=15$ cm, $b=7,5$ cm, 150 *sprays*, antes de ser funcionalizada e na imagem da figura 5.6 (b) a superfície da mesma amostra depois de ser funcionalizada. Assim, é possível verificar na imagem (a) nanopartículas de sílica sob a forma de nanofios e na imagem (b) observa-se a presença das nanopartículas resultantes da funcionalização da superfície. Em ambas as situações os filmes apresentam uma elevada rugosidade e baixa uniformidade, que poderá dever-se à má dispersão do *spray*, sendo que este foi um parâmetro difícil de controlar com a montagem experimental realizada.

As imagens das microestruturas obtidas neste trabalho são diferentes das que se encontram em estudos similares realizados por outros autores *Tricoli et al.*[70]. O sucedido pode estar relacionado com o facto do esquema da montagem usado ser muito diferente ou ainda pelo facto de as concentrações das soluções estudadas também serem diferentes. Na experiência por eles realizada a fonte de aquecimento e o *spray* encontravam-se por baixo do substrato (ver figura 5.7) o que originava o crescimento preferencial na vertical de nanofios de sílica, enquanto nesta experiência a fonte de aquecimento *flame* se encontra de lado e o *spray* por cima do substrato, como se pode ver na figura 4.1.

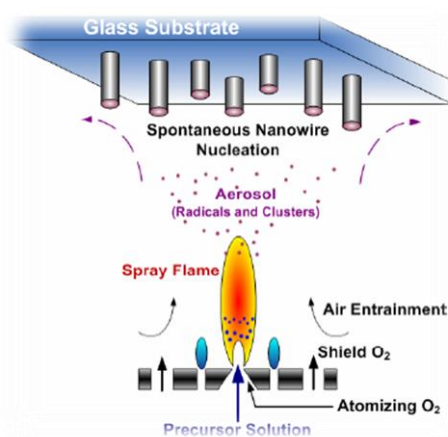


Figura 5.7: Esquema da montagem usada na experiência de *Tricoli et al* [70].

Apesar das diferenças existentes a nível microestrutural entre as amostras produzidas neste trabalho e as amostras produzidas no referido artigo, é possível comprovar a partir de uma análise de EDS (figura 5.8) que estas apresentam a mesma composição, evidenciando ambas a presença de Si, resultantes das nanopartículas/nanofios de sílica.

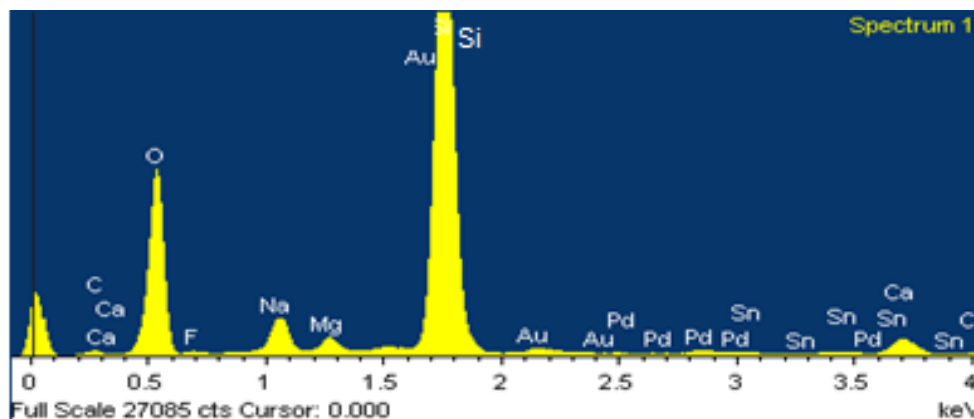


Figura 5.8: Análise de EDS de uma das amostras produzidas.

Relativamente às amostras produzidas com aquecimento de substrato por uma placa de aquecimento, os valores dos ângulos de contacto antes de funcionalizar a superfície variaram entre os 40° e os 60°, sendo estes valores semelhantes aos da experiência de *spray flame*. Enquanto depois de funcionalizada a superfície, tal como se esperava, passou a hidrofóbica e os ângulos de contacto passaram a variar entre os 95° e 112°. O gráfico da figura 5.9 mostra os resultados obtidos, cujos valores se encontram na tabela 7.2 em anexo.

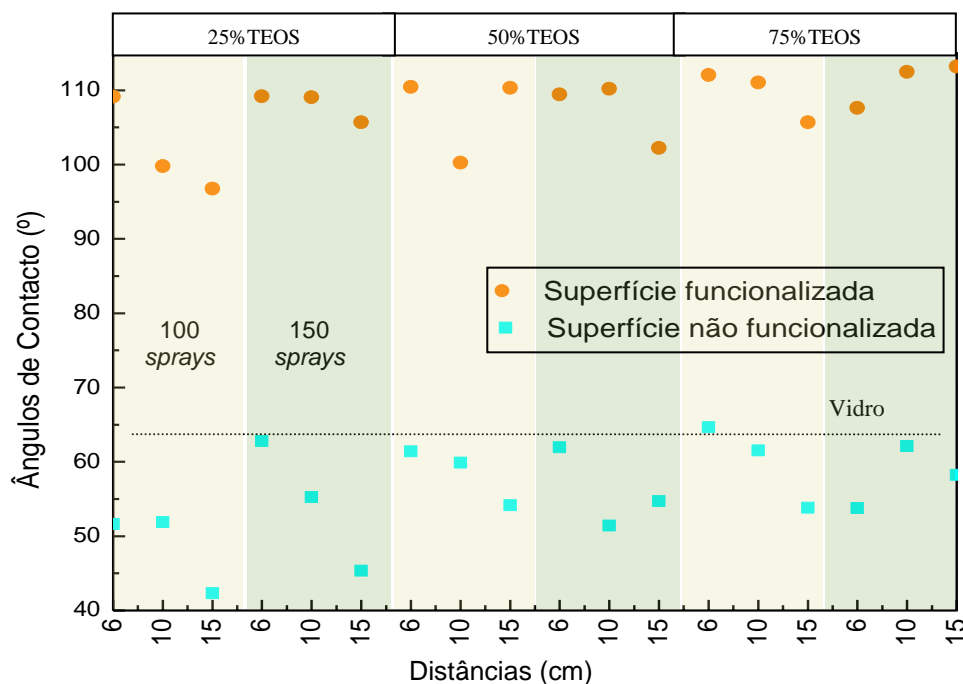


Figura 5.9: Influência da funcionalização na experiência da placa de aquecimento em função dos parâmetros variados, distância *spray*/substrato (a), número de sprays e percentagem de TEOS.

De acordo com o gráfico os resultados da superfície não funcionalizada mostram que para menores concentrações de TEOS (25%) o aumento da distância faz diminuir o ângulo de contacto e a superfície fica mais hidrofílica. Esta concentração é também a que apresenta uma maior influência do número de *sprays* (entre 100 e 150), sendo que os valores dos ângulos de contacto são maiores para 150 *sprays*. Para concentrações de TEOS maiores, a espessura e cobertura do substrato é provavelmente maior e portanto os parâmetros do processo têm um efeito mínimo no ângulo de contacto. Após funcionalização da superfície, os parâmetros de processo voltam a não ter uma correlação directa com o ângulo de contacto obtido. A variação obtida está dentro do erro de reprodutibilidade das deposições, devido ao pouco controlo do fluxo do *spray* que o aerógrafo permite.

A nível microestrutural as imagens obtidas por PA apresentam algumas diferenças quando comparadas com a experiência SF, tal como se pode ver na figura 5.10.

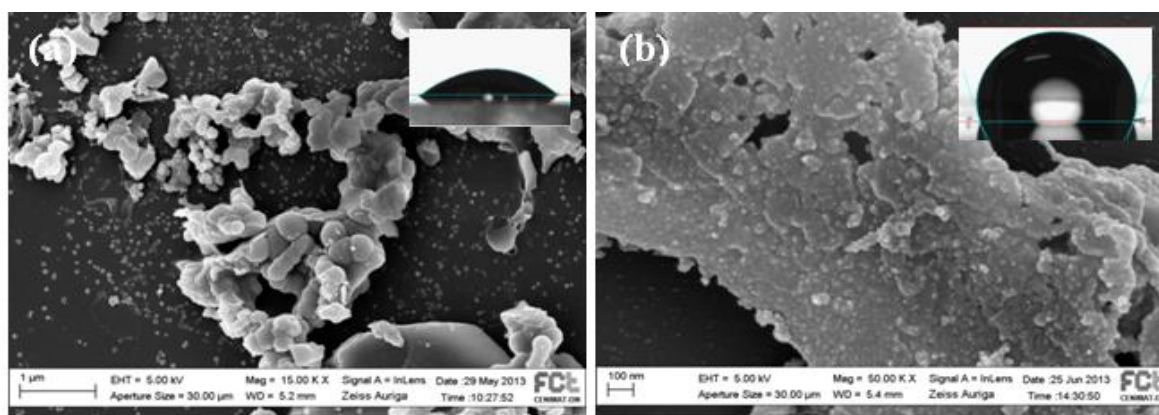


Figura 5.10: (a) Microestrutura da amostra P13 (75% em TEOS, distância 6 cm, 100 sprays) antes da funcionalização e (b) microestrutura da amostra depois da funcionalização.

Embora as imagens estejam com ampliações diferentes, após a funcionalização as nanopartículas aparentam ter um revestimento a cobri-las (figura 5.10-(b)). Existe também uma diferença significativa entre as amostras produzidas com SP e as produzidas com PA, pois neste caso não há formação de fios mas sim de agregados de nanopartículas.

No entanto, apesar das diferenças, ambas as experiências apresentam na sua composição SiO_2 , sob a forma de nanopartículas.

Neste trabalho a passagem do estado hidrofílico para o estado hidrofóbico está relacionado com reacções que ocorrem na superfície do SiO_2 , onde a molécula do composto perfluorooctilo triethoxysilano se liga à superfície. Sendo esta uma molécula anfifílica a sua “cauda” fica voltada para cima expondo os grupos de Fluor (F) que são altamente hidrofóbicos. Desta forma, obtêm-se as superfícies desejadas com ângulos de contacto superiores a 90° .

5.2.1 Influência do número de *sprays* da solução funcionalizante

Apesar do ângulo de contacto das amostras de SiO₂ aumentar para valores superiores a 110°, por acção do funcionalizante, importa também verificar a influência deste na superfície das amostras. Assim, as amostras foram pulverizadas com um *spray* (caso anteriormente apresentado) e três *sprays* de funcionalizante.

Os gráficos da figura 5.11 e 5.12, mostram que o ângulo de contacto aumenta com o número de *sprays* funcionalizantes, tanto na experiência SF como na da PA. No entanto, para algumas amostras o aumento não foi significativo, estando dentro do erro associado à medida.

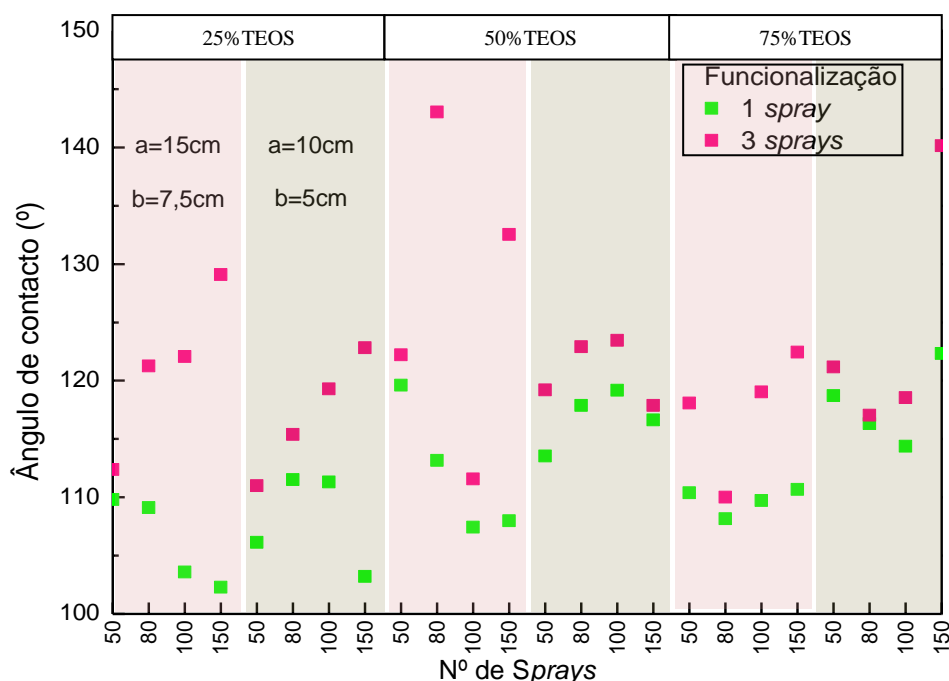


Figura 5.11: Influência do número de *sprays* funcionalizantes na experiência SF.

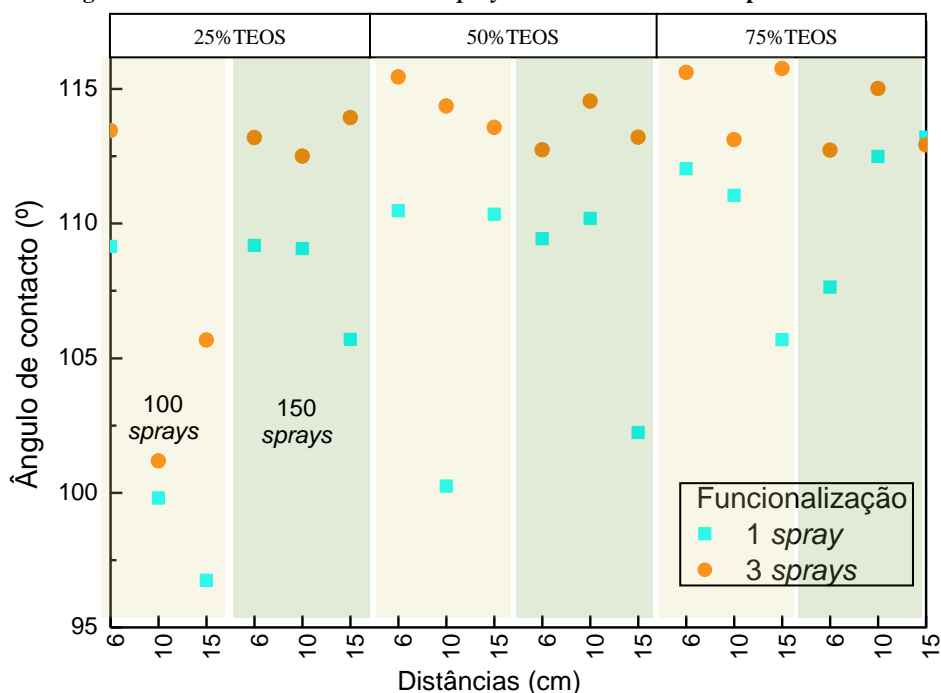


Figura 5.12: Influência do número de *sprays* funcionalizantes na experiência da PA.

As imagens da figura 5.13 mostram a estrutura das amostras obtidas por SF (figura 5.13-a)) e as obtidas por PA (figura 5.13-b)) com maior número de *sprays* da solução funcionalizante. Embora porosas, as amostras obtidas por SF possuem uma maior continuidade enquanto as obtidas por PA apresentam aglomerados de nanopartículas, estando estes bastante separados. A diferença na morfologia das amostras explica o facto de o ângulo de contacto ser superior nas amostras produzidas por SF.

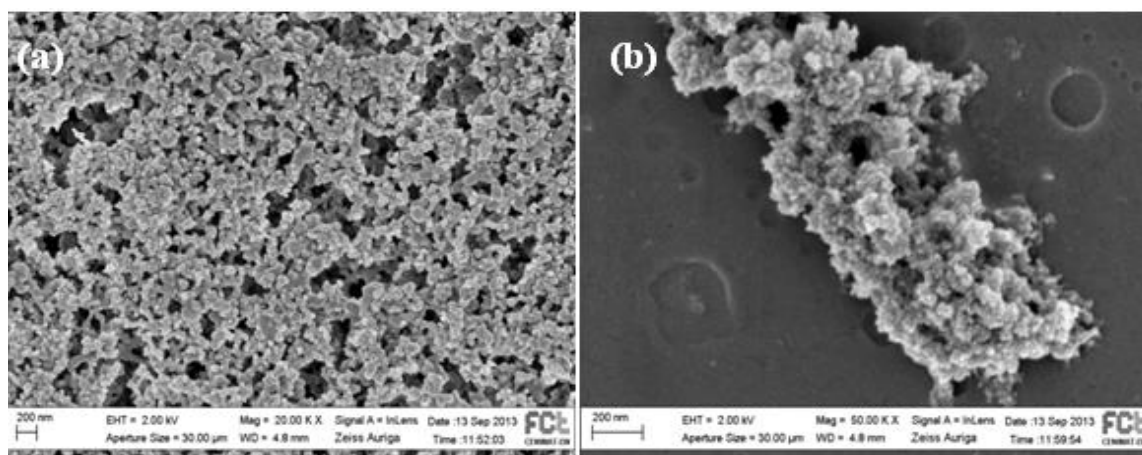


Figura 5.13: Microestruturas da amostra F25 (75%TEOS, a=10, b=5cm, 150 *sprays*) e (b) amostra P13 (75%TEOS, 6cm, 150 *sprays*) com 3 *sprays* de funcionalizante.

Apesar do aumento dos valores dos ângulos de contacto é importante verificar se o aumento do número de *sprays* funcionalizantes influencia de alguma forma a transmitância das amostras. Como se pode ver na figura 5.14, os valores de transmitância obtidos são semelhantes aos obtidos com apenas 1 *spray* (figura 5.4). Assim, a aplicação deste tipo de amostras em janelas continua a ser uma solução viável. No entanto, caso a aplicação final necessite de valores de ângulos de contacto mais elevados é sempre possível pulverizar a superfície com um maior número de *sprays* funcionalizantes.

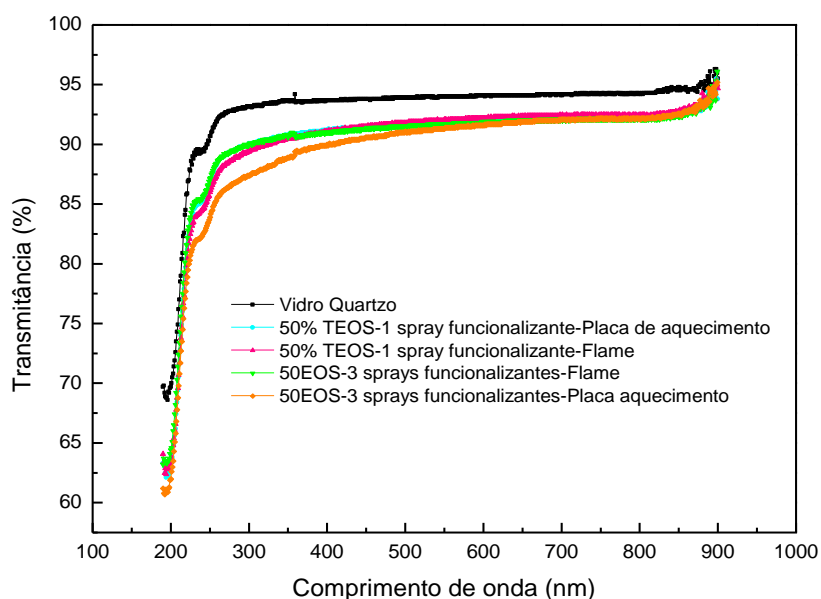


Figura 5.14: Espectro de transmitância das amostras produzidas com diferentes números de *sprays* funcionalizantes por SF e PA.

5.3 Influência da solução organometálica

Nos resultados apresentados até este ponto foi usada uma solução de TEOS em *o-xileno*. No entanto, tal como já foi referido, foram igualmente testadas outras soluções, em que o TEOS foi substituído por HMDSO em *o-xileno*, onde se mantiveram as mesmas concentrações. Esta nova experiência foi apenas realizada para o caso da PA uma vez que esta solução mostrou-se bastante reactiva, dando origem a uma chama, quando em contacto com a chama da experiência de SF.

As amostras produzidas com esta solução, depois de funcionalizadas, apresentaram valores de ângulo de contacto (entre 98° e 105°) semelhantes aos valores obtidos com o TEOS, como se pode confirmar na tabela 8.3 em anexo.

Relativamente à microestrutura apresentada esta evidencia agregados espalhados ao longo da amostra, onde estes se apresentavam sob a forma de “placas” (figura 5.15) e aparentemente com as partículas fundidas, provavelmente devido às temperaturas a que HMDSO esteve sujeito.

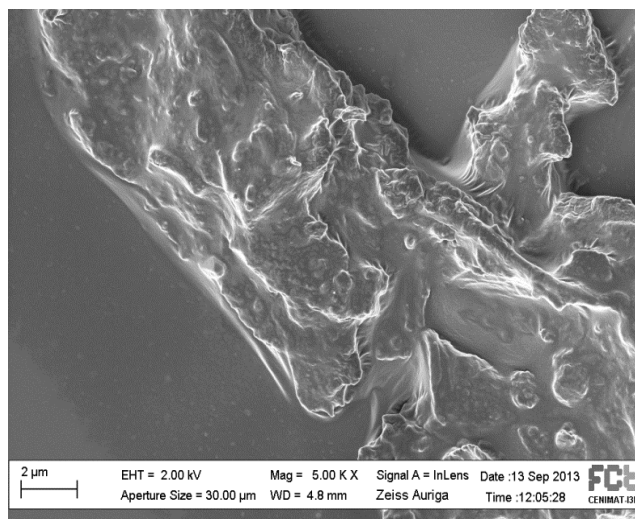


Figura 5.15: Microestrutura apresentada de uma amostra obtida com solução de HMDSO em *o-xileno*.

A análise de EDS realizada nestas amostras mostra igualmente na sua composição Si, tal como se pode ver na figura 5.16. Esta composição resulta do facto de o HMDSO também ser um precursor organometálico de SiO₂.

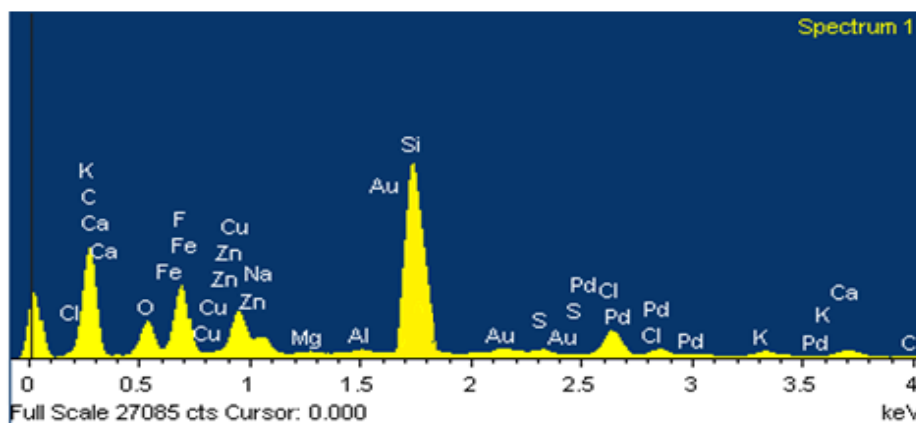


Figura 5.16: Análise de EDS de uma das amostras produzidas com HMDSO.

Com base nos resultados obtidos, apesar destas amostras apresentarem ângulos de contacto superiores a 90° , sendo por isso consideradas soluções hidrofóbicas, não podem ser consideradas de boa qualidade devido à reactividade apresentada e pelo facto de libertar odores que poderão ser prejudiciais à saúde humana, e portanto tóxicos.

5.4 Influência do Processo de Deposição

Nesta secção apresentam-se os resultados referentes à influência das concentrações usadas, tipo de aquecimento usado, distância *spray*-substrato e número de *sprays*. Essa influência será comentada tendo por base os gráficos das figuras 5.17 e 5.18.

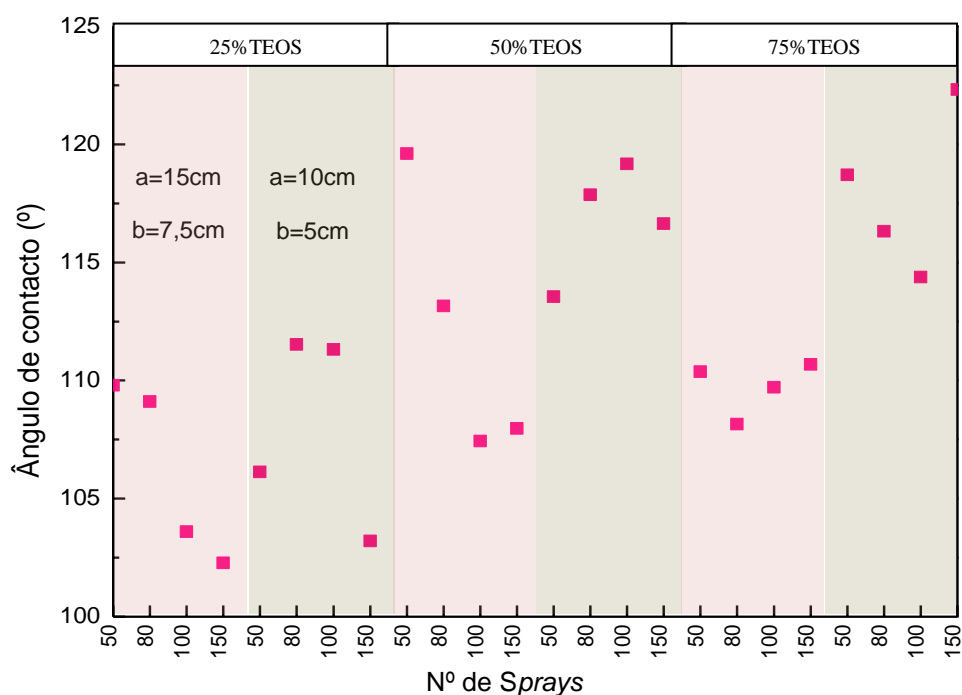


Figura 5.17: Influência da concentração das soluções nos valores dos ângulos de contacto na SF.

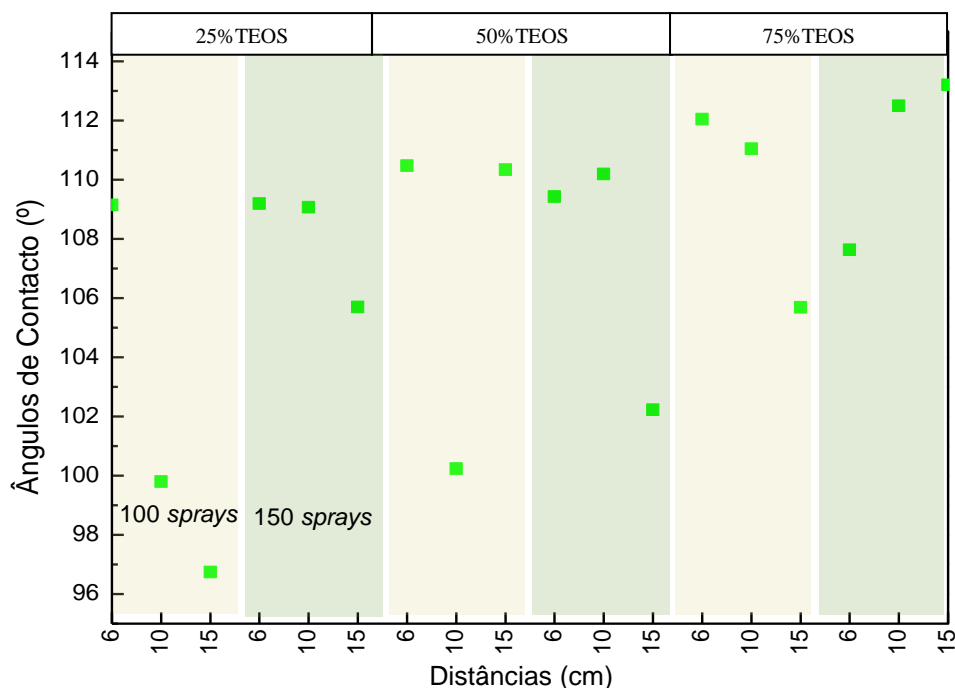


Figura 5.18: Influência da concentração das soluções nos valores dos ângulos de contacto na PA.

Os gráficos mostram a influência da concentração usada, distância e número de *sprays*. No caso da figura 5.17 a distância está diferenciada pelas faixas de cores e o número de *sprays* está indicado no eixo das abcissas. Na figura 5.18 a distância está representada no eixo das abcissas e número de *sprays* utilizado foi de 100 nas faixas mais claras e 150 nas faixas mais escuras.

5.4.1 Concentração das soluções

Para estudar a influência da concentração das soluções no processo de pulverização das superfícies foram preparadas três soluções com diferentes concentrações, e analisados os ângulos de contacto respectivos. Na tabela 5.1 estão indicados os melhores resultados obtidos de ângulo de contacto para cada uma das concentrações.

Tabela 5.1: Ângulo de contacto para cada uma das concentrações estudadas em cada um dos processos.

	Amostra	Composição (% TEOS em <i>o</i> -xileno)	Ângulo de contacto (°)
SF	F6	25	111,52 (±4,3)
	F15	50	119,17 (±4,2)
	F24	75	122,32 (±3,4)
PA	P1	25	109,15 (±2,7)
	P7	50	110,47 (±3,2)
	P13	75	113,20 (±3,3)

Os resultados apresentados na tabela 5.1 e também nas figuras 5.17 e 5.18 mostram que os valores dos ângulos de contacto (da superfície funcionalizada) aumentam, em média, com o aumento da concentração de TEOS, em ambas as experiências, sobretudo para as soluções de TEOS de 25% e

50%. Os gráficos das figuras mostram ainda, como referido anteriormente, que o processo de SF é mais eficaz para obter superfícies mais hidrofóbicas.

As imagens de SEM da figura 5.19 mostram que existem diferenças nas morfologias superficiais das amostras obtidas na experiência SF e da PA. Com o aumento da concentração ocorre um aumento no número de camadas de partículas à superfície resultando numa maior quantidade de SiO₂. Para além do número de camadas, o aumento da concentração contribui para uma maior densificação das nanopartículas, originando a formação de filmes com maior rugosidade, induzindo desta forma o aumento dos valores dos ângulos de contacto.

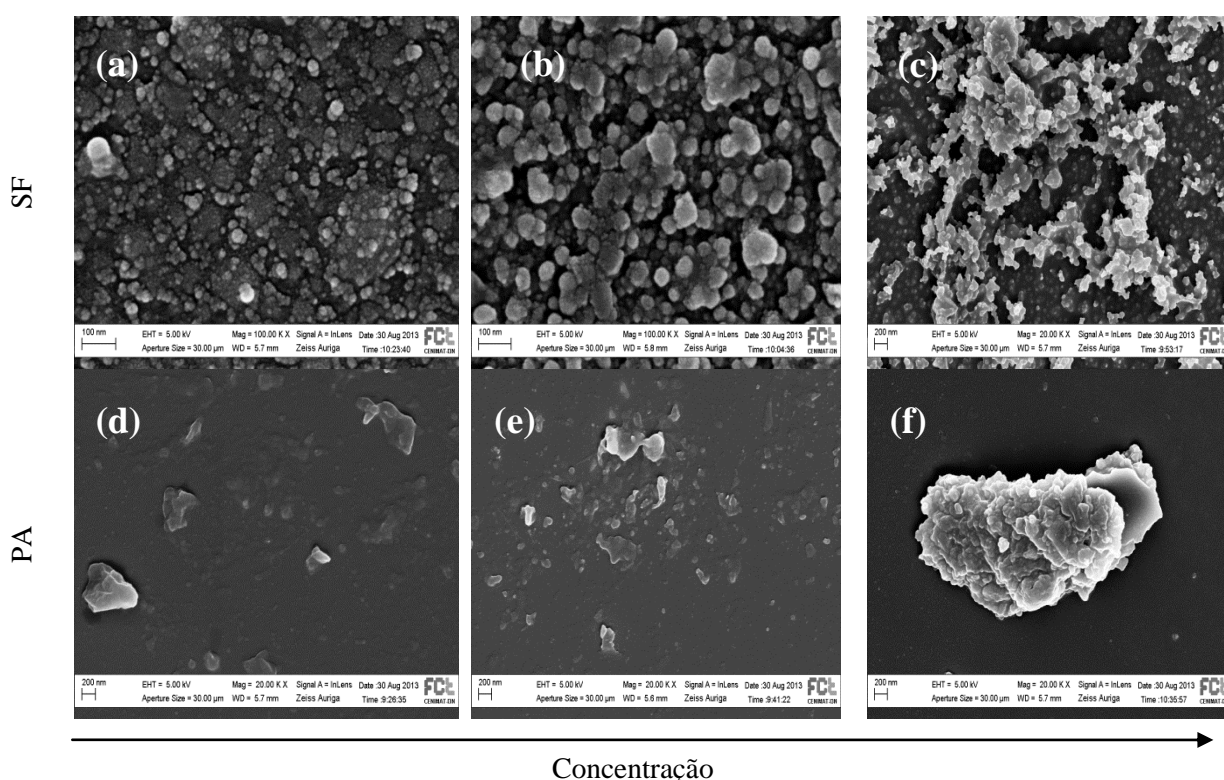


Figura 5.19: Microestrutura da amostra (a) F6 (25%TEOS), (b) F15 (50%TEOS), (c) F24 (75%TEOS), (d) P1 (25%TEOS), (e) P7 (50%TEOS), (f) P13 (75%TEOS).

A escolha da solução mais adequada para este tipo de experiência deve ter em conta o preço final do revestimento em causa. Assim, caso se pretenda um revestimento em que o ângulo de contacto não tenha de ser muito elevado, deverá ser mais rentável escolher uma solução com menor quantidade do reagente TEOS, sendo que este tem um preço superior (25ml – 30,50€) ao do *o*-xylene (1L – 25,90€). O preço estimado de cada superfície produzida é de aproximadamente 50 centimos. No entanto, caso a aplicação implique valores de ângulo de contacto mais elevados, será necessário escolher uma solução com uma concentração mais elevada em TEOS.

5.4.2 Tipo de aquecimento do substrato

De acordo com o que já foi explicado, nas experiências realizadas foram usados dois tipos de aquecimento do substrato, durante a deposição por *spray*: o aquecimento por SF e o aquecimento com recurso a uma PA. No caso da primeira experiência a temperatura foi aproximadamente 150°C, enquanto a temperatura na placa de aquecimento não ultrapassou os 100°C.

Depois de medidos os ângulos de contacto em cada uma das experiências (gráficos 5.17 e 5.18) verificou-se que na experiência SF os valores dos mesmos eram, de um modo geral, mais elevados, variando entre os 100° e 125°. Enquanto no caso da experiência da placa de aquecimento os valores oscilaram entre 95° e 115°.

Estes resultados podem ser justificados pelo facto de na experiência da SP se formar um filme constituído por partículas que ocupam praticamente toda a área da amostra, enquanto na experiência PA se formam aglomerados de sílica que se encontram bastante dispersos ao longo da amostra, como se pode ver na figura 5.20. Como tal, na realização das medidas de ângulo de contacto (tendo em conta o tamanho da gota) é possível que esta incida numa região que não se encontre totalmente preenchida de material, reduzindo desta forma o ângulo de contacto medido.

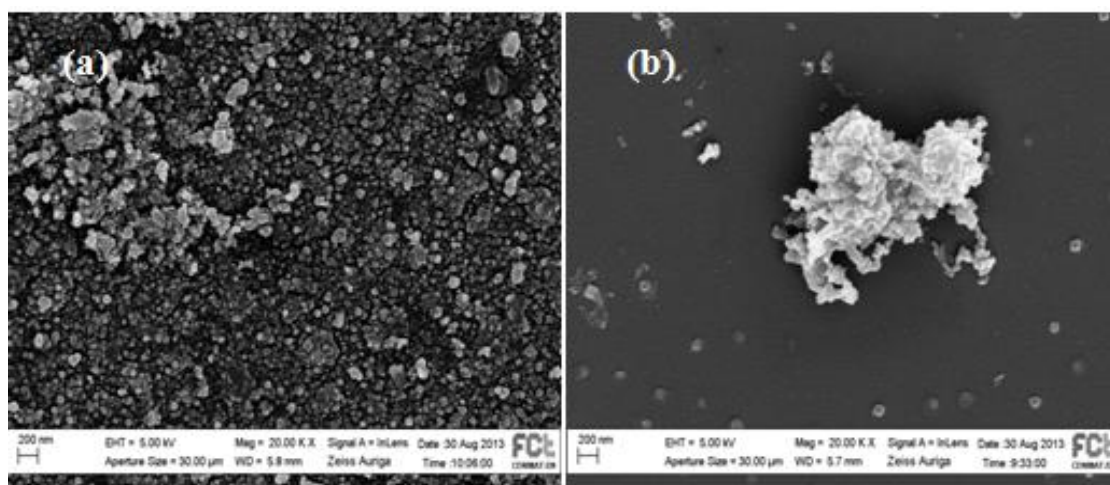


Figura 5.20: Microestrutura da amostra (a) F8 da experiência SF e (b) P1 da experiência da PA.

As diferenças visíveis na microestrutura da figura 5.20 podem estar relacionadas com as temperaturas a que estão sujeitos os substratos aquando da deposição, uma vez que temperaturas mais elevadas originam um aumento na densidade dos filmes, permitindo a formação de um depósito de nanopartículas mais contínuo.

5.4.3 Distância *spray*/substrato

Os gráficos das figuras 5.17 e 5.18 mostram também a influência da distância *spray*/substrato em cada um dos outros parâmetros variados. As distâncias usadas para o caso da experiência do SF foram 10 e 15 cm e para o caso da experiência da PA as distâncias escolhidas foram 6, 10, 15 cm.

Na experiência SF verificou-se que os valores dos ângulos de contacto eram aproximadamente iguais para as concentrações de 25% e 50% em TEOS (para as duas distâncias) enquanto na concentração de 75% em TEOS a menor distância originou superfícies mais hidrofóbicas. Quanto à experiência PA, verificou-se novamente em algumas situações (25%TEOS, 100 *sprays*; 25%TEOS, 150 *sprays*; 75%TEOS, 100 *sprays*) que o valor do ângulo de contacto diminuiu com o aumento da distância. Nos restantes casos não existe uma relação directa entre a distância e o ângulo de contacto. De um modo geral, pode admitir-se que menores distâncias promovem o aumento da hidrofobicidade da superfície. No entanto, menores distâncias induzem também o aparecimento de “estrias” na superfície da amostra, figura 5.21.

Contudo, apesar do parâmetro da distância não influenciar significativamente a hidrofobicidade das amostras (já que não existe uma relação óbvia entre a distância e todas as amostras), é visível que influencia a sua uniformidade. Tendo em vista aplicações reais é de todo desejável escolher amostras que apresentem uma melhor uniformidade, sendo este um factor ainda mais relevante para aplicações em grandes áreas. Assim sendo, é necessário arranjar um compromisso entre o valor de ângulo de contacto desejado e a aplicação final pretendida.

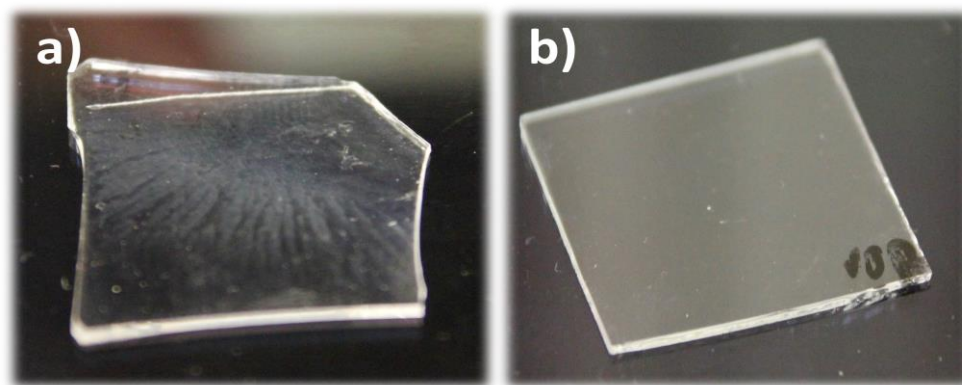


Figura 5.21: Amostra em substrato de vidro produzida com o *spray* mais próximo (a) – evidenciando a presença de estrias - e *spray* mais afastado (b) – evidenciando maior uniformidade.

5.4.4 Influência do número de *sprays*

O número de *sprays* da solução de TEOS em *o*-xileno vai influenciar, a quantidade de material depositado na superfície e portanto espera-se que esta influencie o ângulo de contacto. No caso da experiência SF o número de *sprays* usado foi 50, 80, 100 e 150, enquanto na experiência PA se usaram 100 e 150 *sprays*.

Os resultados apresentados na figura 5.17 mostram que o número de *sprays* utilizado tem alguma correlação com os outros parâmetros, como por exemplo para as concentrações de TEOS de 25% e 50% e distância *spray*/substrato de 15/7,5cm, onde neste caso a superfície é mais hidrofóbica em superfícies com menor número de *sprays*. No entanto, nas restantes situações não existe uma relação coerente.

O facto do ângulo de contacto não ser significativamente influenciado pelo número de *sprays*, pode estar relacionado com a não do filme, uma vez que as áreas não depositadas podem reduzir significativamente o valor do ângulo de contacto.

Para além das considerações já efectuadas, há ainda a referir que o controlo da quantidade de solução espalhada em cada *spray* é variável devido ao controlo pouco apertado que se tem na posição do manípulo do aerógrafo aquando da pulverização da solução.

No entanto, apesar da imprecisão da técnica esta permite obter, para qualquer um dos parâmetros anteriores, amostras hidrofóbicas, sendo por isso uma técnica viável para a produção das amostras, que pode ser usada em qualquer local, que é compatível com diferentes tipo de substrato e é bastante económica.

5.5 Influência do tipo de substrato

O estudo anterior foi todo realizado em substratos de vidro. Para estudar qual a influência do substrato no tipo de superfícies produzida foram depositados filmes em substrato cerâmico liso e rugoso (azulejo), alumínio e aço inox. Para estes substratos escolheram-se os parâmetros apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros escolhidos para a deposição nos substratos cerâmicos (liso e rugoso), alumínio e aço inox.

Técnica de deposição	Distância (cm)	Nº Sprays	Composições (% TEOS em <i>o-xileno</i>)	Substrato
SF	$a = 10, b = 5$	100	25, 50, 75	Cerâmico liso e rugoso, alumínio, aço inox
PA	10	100	25, 50, 75	Cerâmico liso e rugoso, alumínio, aço inox

Na tabela seguinte, apresentam-se os resultados para os ângulos de contacto no caso das medidas efectuadas com água.

Tabela 5.3: Valores dos ângulos de contacto obtidos para cada um dos substratos em ambas as experiências.

Substrato	Composição (% TEOS em o-xileno)	AC das amostras SF (°)	AC das amostras PA (°)	AC sem tratamento superficial (°)
Cerâmico liso	25	116,55 ($\pm 4,9$)	109,96 ($\pm 2,7$)	85,10 ($\pm 3,5$)
	50	118,43 ($\pm 4,5$)	112,37 ($\pm 3,8$)	
	75	125,12 ($\pm 3,4$)	115,25 ($\pm 2,4$)	
Cerâmico rugoso	25	110,47 ($\pm 2,6$)	109,77 ($\pm 4,3$)	67,20 ($\pm 2,2$)
	50	122,80 ($\pm 3,6$)	114,58 ($\pm 2,3$)	
	75	135,03 ($\pm 1,7$)	117,83 ($\pm 3,6$)	
Alumínio	25	110,55 ($\pm 1,9$)	108,22 ($\pm 2,7$)	87,62 ($\pm 1,4$)
	50	115,01 ($\pm 0,6$)	111,22 ($\pm 2,0$)	
	75	125,85 ($\pm 4,4$)	120,16 ($\pm 4,9$)	
Aço inox	25	112,32 ($\pm 1,2$)	109,12 ($\pm 2,4$)	84,56 ($\pm 2,5$)
	50	119,61 ($\pm 3,1$)	117,12 ($\pm 3,2$)	
	75	127,67 ($\pm 1,7$)	123,71 ($\pm 1,3$)	

Os resultados apresentados na tabela 5.3 mostram claramente que a superfície produzida é hidrofóbica qualquer que seja o substrato, sendo os valores dos ângulos de contacto muito semelhantes aos valores obtidos em substrato de vidro (tabela 5.1).

Relativamente às diferenças inerentes a cada uma das experiências, na experiência SF todos os substratos apresentam valores dos ângulos de contacto superiores aos valores obtidos no caso da experiência da PA, tal como se tinha verificado no caso do vidro. Estes resultados podem demonstrar mais uma vez que os resultados podem ser influenciados pela temperatura usada durante a deposição, sendo a temperatura mais elevada a mais favorável.

É ainda possível verificar que os valores dos ângulos de contacto aumentam com o aumento da concentração em TEOS, como já se tinha verificado no caso do vidro.

Na figura 5.22 apresentam-se várias imagens de gotas de água com corante sobre cada um dos diferentes substratos.

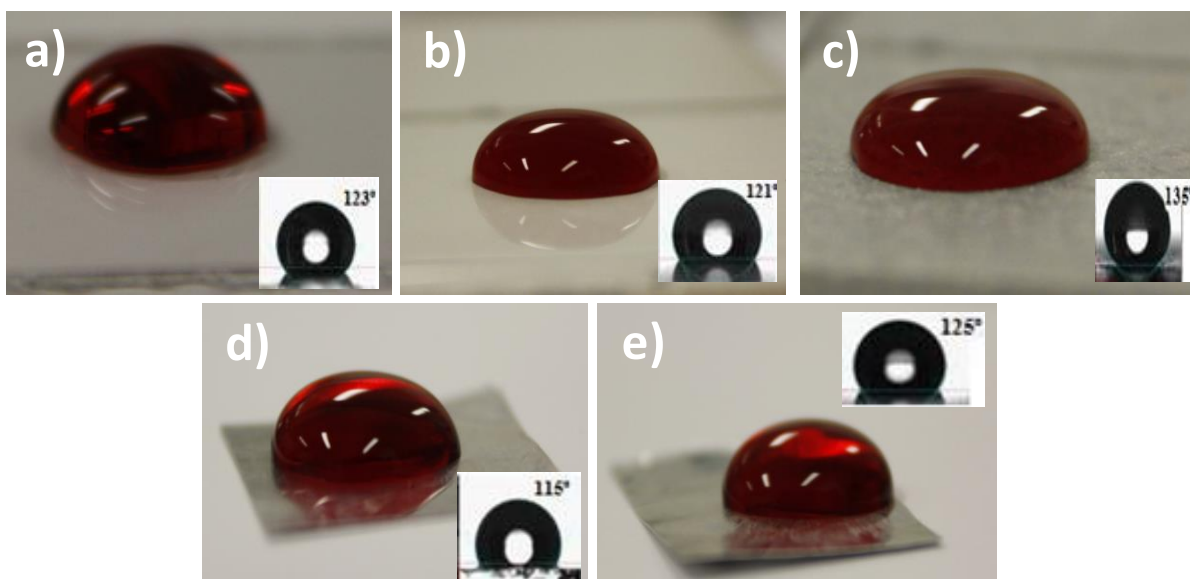


Figura 5.22: Gota de água com corante sobre os vários substratos: (a) vidro, (b) cerâmico liso, (c) cerâmico rugoso, (d) alumínio, (e) aço inox.

Em qualquer um dos substratos a aderência do filme formado à superfície é boa, uma vez que este resiste à passagem de papel, água e quaisquer outros líquidos.

5.6 Ângulo de contactos com diferentes líquidos

A fim de testar o comportamento das superfícies produzidas com outros líquidos, determinou-se o ângulo de contacto com isopropanol, acetona e *o-xileno*.

De acordo com os resultados obtidos (tabela 8.6 em anexo⁵) é possível concluir que as amostras produzidas são apenas hidrofóbicas, já que apenas para a água apresentam um ângulo de contacto superior a 90°. No caso do vidro, os outros líquidos apresentaram ângulos de contacto mais elevados mas não ultrapassaram os 70°.

Quanto aos outros substratos, todos eles revelam ser super-oleofílicos apresentando valores de ângulos de contacto inferiores a 10°. Na figura 5.23 pode ver-se o exemplo de perfil de gota sobre um substrato super-oleofílico, neste caso para o isopropanol e substrato de alumínio.

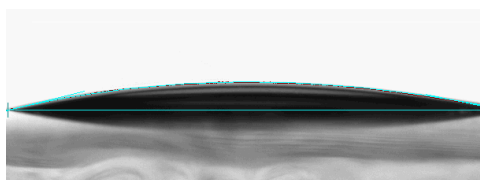


Figura 5.23: Perfil da gota de isopropanol sobre um substrato de alumínio.

⁵ Resultados obtidos para o vidro cuja deposição apresenta os mesmos parâmetros que os outros substratos, no entanto foram medidos os ângulos de contacto em todos os vidros depositados.

5.7 Durabilidade dos Filmes

A durabilidade dos filmes foi testada determinando o ângulo de contacto logo após a produção dos filmes e passado um mês e dois meses. Os valores obtidos para os ângulos de contacto estão representados nos gráficos da figura 5.24 e 5.25.

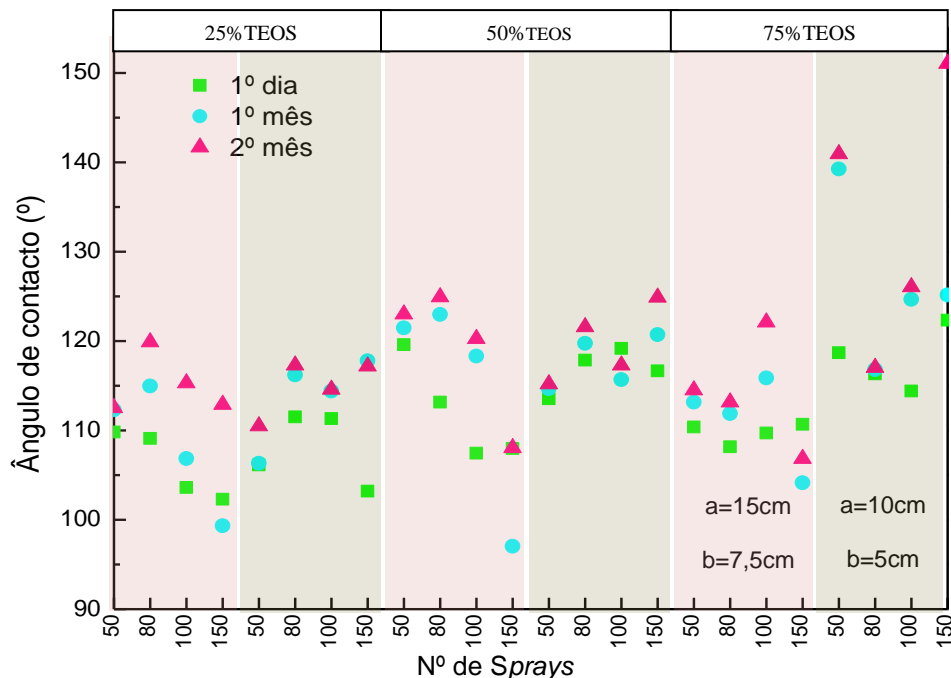


Figura 5.24: Durabilidade das amostras produzidas na experiência SF.

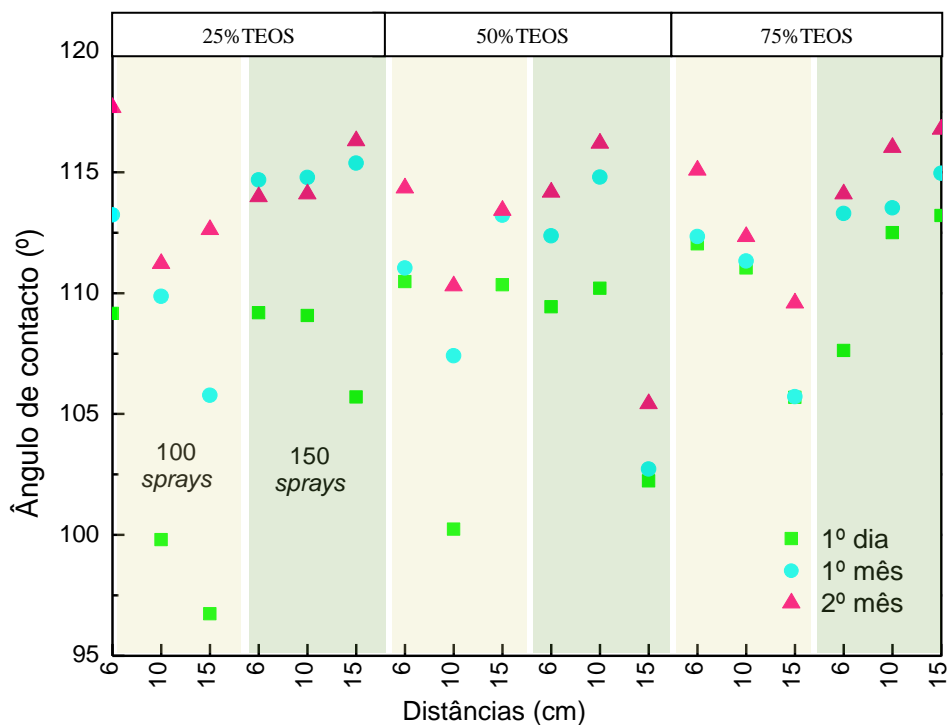


Figura 5.25: Durabilidade das amostras produzidas na experiência PA

Verifica-se que existe um acréscimo nos valores dos ângulos de contacto, em quase todas as amostras, passados dois meses da produção dos filmes. No entanto, o aumento que se verifica é pouco

significativo e está dentro do erro induzido pela medida. Apesar de não se ter verificado um aumento significativo dos ângulos de contacto, o que importa realçar é que as superfícies mantiveram as suas propriedades pelo menos durante dois meses depois de terem sido fabricadas.

Nas amostras mais hidrofóbicas foram também efectuadas medidas de histerese de ângulo de contacto. Os resultados obtidos para ângulos de contacto de $140/150^\circ$ indicam valores da histerese que rondam os $18^\circ/20^\circ$, ou seja, a gota começava a rolar quando a inclinação da plataforma é aproximadamente $18^\circ/20^\circ$. Estes valores eram expectáveis, uma vez que as superfícies em causa não são consideradas super-hidrofóbicas, onde nesse caso o valor da histerese deveria ser inferior a 10° . Na figura 5.26 pode ver-se o perfil da gota quando começa a rolar, obtida durante uma medida de histerese. Durante a medição da histerese de ângulo de contacto a câmara acoplada ao sistema acompanha o movimento de inclinação da plataforma, pelo que a figura se encontra no plano horizontal.

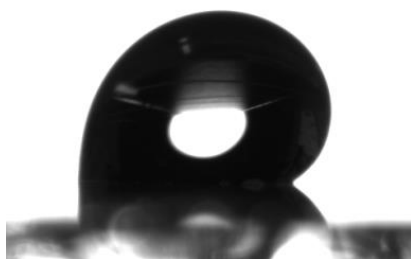


Figura 5.26: Perfil de uma gota quando sujeita a uma inclinação de aproximadamente 20° .

6 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a produção de superfícies hidrofóbicas por pulverização. Desta forma, testaram-se vários parâmetros de deposição e o seu efeito na medida do ângulo de contacto com água. Foram testados também outros substratos: cerâmico; alumínio; e aço inox e avaliada a molhabilidade das superfícies produzidas com diferentes líquidos: água, isopropanol, acetona e *o-xileno*.

Os parâmetros estudados foram: a influência da funcionalização da superfície tendo sido produzidas superfícies em vidro com e sem solução funcionalizante de perfluorooctilo triethoxysilano e hexafluorobenzene com uma razão volumétrica de 1:8; a concentração das soluções TEOS em *o-xileno*; o tipo de aquecimento usado para o substrato; distância *spray*-substrato; número de *sprays*; tipo de substrato; e ainda a durabilidade dos filmes produzidos.

A funcionalização da superfície demonstrou ser essencial para se obterem superfícies hidrofóbicas, uma vez que antes de as funcionalizar eram hidrofílicas. Os ângulos de contacto sofrem um aumento de cerca de 60°, originando ângulos de contacto entre os 100 e 130°. Verificou-se também que um maior número de *sprays* da solução funcionalizante, de um modo geral, origina um aumento do ângulo de contacto, mantendo-se a transmitância das amostras em valores elevados.

Relativamente à influência das concentrações usadas os valores dos ângulos de contacto aumentam, em média, com o aumento da concentração em TEOS. No entanto, esse aumento é maior no caso da passagem de 25% para os 50% de TEOS em *o-xileno*.

A influência do tipo de aquecimento, por chama (SF) ou placa de aquecimento (PA) também influencia a superfície obtida. No caso do aquecimento por SF a temperatura do substrato é de aproximadamente 150°C e no caso da PA o aquecimento é de 100°C. A diferença de temperaturas em cada uma das experiências originou diferenças nas microestruturas apresentadas, de tal forma que no caso da experiência SF estas apresentaram uma superfície constituída por nanopartículas depositadas numa grande área enquanto na experiência PA formaram-se filmes de nanopartículas dispersas ao longo da área de deposição. Estas diferenças influenciaram os valores dos ângulos de contacto obtidos, sendo a experiência SF a que apresenta superfícies mais hidrofóbicas com valores de ângulo de contacto que rondam os 120°.

A distância *spray*/substrato foi outra variável estudada (10 e 15cm na experiência da PA e entre 6, 10 e 15 cm na experiência SF). Na experiência SF verificou-se que os valores dos ângulos de contacto eram aproximadamente iguais para as concentrações de 25% e 50% em TEOS e na concentração de 75% em TEOS a menor distância originou superfícies mais hidrofóbicas. Relativamente à experiência PA os valores dos ângulos de contacto diminuíram com o aumento da distância no caso da concentração de 25% em TEOS. Para as restantes concentrações não se verificou uma relação directa com a distância. Assim, menores distâncias promovem o aumento nos valores dos ângulos de contacto. No entanto essas distâncias induzem o aparecimento de “estrias” na superfície da amostra, sendo desfavorável no caso de aplicações onde a transparência das amostras seja um factor importante.

Quanto à influência do número de *sprays*, na experiência SF o número de *sprays* faz diminuir o ângulo de contacto para a distância de 15cm e para as concentrações de 25% e 50% em TEOS, no entanto para os restantes parâmetros não existe uma relação directa entre o número de *sprays* e a hidrofobicidade da superfície, tal como acontece na experiência da PA.

Para além do vidro foram ainda utilizados outros substratos, sendo estes cerâmicos (liso e rugoso), alumínio e aço inox. Em cada um dos substratos foram também avaliados os ângulos de contacto e verificou-se que as superfícies apresentaram o mesmo comportamento do vidro (maiores valores de ângulo de contacto na experiência SF e para maiores concentrações de TEOS), sendo o cerâmico rugoso o que apresenta maior hidrofobicidade com valores de ângulos de contacto na ordem dos 122-135° (figura 5.3).

Para a determinação da durabilidade das amostras mediram-se os ângulos de contacto no dia da sua produção, no 1º mês e no 2º mês e verificou-se um ligeiro aumento na hidrofobicidade na maioria das amostras. Pode então concluir-se que os filmes mantiveram as suas propriedades pelo menos durante 2 meses.

A produção deste tipo de superfícies proporciona a passagem rápida entre as superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, apenas através de uma pulverização com a solução de funcionalizante. Desta forma a produção das superfícies é vantajosa visto tratar-se de uma técnica simples, formando um filme transparente, muito útil em aplicações onde a transparência seja um factor importante.

Tendo em conta o artigo base deste trabalho pode-se concluir que os ângulos de contacto em média foram maiores do que os por eles obtidos. E neste trabalho foi estudado outro tipo de aquecimento, substratos e tipos de líquidos usados na medição dos ângulos de contacto. Quanto à durabilidade, apresentámos superfícies que são estáveis durante pelo menos dois meses.

Em termos de trabalho futuro seria interessante conseguir este tipo de superfície sem o auxílio de um aerógrafo para apenas com um frasco de *spray* (semelhante aos dos perfumes) e com recurso a temperaturas mais baixas ou mesmo sem temperatura.

7 Referências Bibliográficas

- [1] S. Yin, D. Wu, J. Yang, S. Lei, T. Kuang, and B. Zhu, "Fabrication and surface characterization of biomimic superhydrophobic copper surface by solution-immersion and self-assembly," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8481–8485, 2011.
- [2] D. Wu, "Nature-Inspired Superlyophobic Surfaces" Eindhoven University of Techonology, 2007.
- [3] S. Wang, Y. Li, X. Fei, M. Sun, C. Zhang, Y. Li, Q. Yang, and X. Hong, "Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy-siloxane modified SiO₂ nanoparticles: A possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contac," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 359, pp. 380–388, 2011.
- [4] L. Cao, "Superhydrophobic surface: Design, fabrication an applications," University of Pittsburgh, Swansin School of Engineering, 2010.
- [5] A. Marmur, "The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability," *Langmuir*, vol. 20, pp. 3317–3519, 2004.
- [6] N. A. Patankar, "Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars," *Langmuir*, vol. 20, pp. 8209–8213, 2004.
- [7] B. Karthick and R. Maheshwari, "Lotus-Inspired Nanotechnology Applications," *Resonance*, no. December, pp. 1141–1145, 2008.
- [8] K. Liu, Y. Tian, and L. Jiang, "Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application," *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 4, pp. 503–564, May 2013.
- [9] Y. Yuan and T. R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*, vol. 51. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [10] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, "A microscopic view on contact angle selection," *Physics of Fluids*, vol. 20, no. 5, p. 057101, 2008.
- [11] B. Nunes, "Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade," Instituto Superior Técnico, 2008.
- [12] A. Nakajima, "Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control," *NPG Asia Materials*, vol. 3, no. 5, pp. 49–56, May 2011.
- [13] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 24, pp. 1857–1860, Dec. 2002.
- [14] M. Butt, Hans-Jürgen; Graf, Karlheinz; Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2003, pp. 8–11.
- [15] N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub, "Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces," *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, no. 12, pp. 577–596, Nov. 2007.
- [16] S. Subhash Latthe, "Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review," *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 02, no. 02, pp. 76–94, 2012.
- [17] A. T. Arun K.Kota, Wonjae Choi, "Superomniphobic surfaces: Design and durability," *MRSBulletin*, vol. 38, no. 5, pp. 384–385, 2013.
- [18] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, and M. O. Riehle, "Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns.," *Nano letters*, vol. 5, no. 10, pp. 2097–103, Oct. 2005.
- [19] A. Lafuma and D. Quéré, "Superhydrophobic states.," *Nature materials*, vol. 2, no. 7, pp. 457–60, Jul. 2003.
- [20] Y.-J. Sheng, S. Jiang, and H.-K. Tsao, "Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting.," *The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 23, p. 234704, Dec. 2007.
- [21] W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, "A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 339, no. 1, pp. 208–16, Nov. 2009.
- [22] L. Gao and T. J. McCarthy, "Contact angle hysteresis explained.," *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 22, no. 14, pp. 6234–7, Jul. 2006.
- [23] H. B. Eral, D. J. C. M. 't Mannetje, and J. M. Oh, "Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications," *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, no. 2, pp. 247–260, Sep. 2012.
- [24] "Ramé-hart." [Online]. Available: <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>. [Accessed: 07-Jul-2013].
- [25] C. G. L. Furmidge, "Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention," *Colloid Science*, vol. 17, pp. 309–324, 1962.
- [26] A. Marmur, "Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods," *Colloids and Surfaces*, vol. 136, pp. 209–215, 1998.

- [27] R. A. Baird, "Novel Techniques for Interfacial Tension and Contact Angle Measurements in Polymer/Carbon Dioxide Systems," The Ohio State University, 2005.
- [28] B. Y. D. G. Stroppa, J. U. S. T. Hermenegildo, and A. J. Ramirez, "Measuring Contact Angles on Sessile Drop Test Samples," *Brazing & Soldering Today*, no. 3, pp. 47–49.
- [29] V. Konduru, "Static and Dynamic Contact Angle Measurement on Rough Surfaces Using Sessile Drop Profile Analysis with Application to Water Management in Low Temperature Fuel Cells," Michigan Technological University, 2010.
- [30] and J. P. S. B. S. R. Coulson, I. S. Woodward, "Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films," *Chemistry of Materials*, vol. 12, p. 2031, 2000.
- [31] P. W. R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, "Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 21, p. 956, 2005.
- [32] and D. Z. Xinjian Feng, Lin Feng, Meihua Jin, Jin Zhai, Lei Jiang, "Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, p. 62, 2004.
- [33] and C. C. P. N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, "Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol–Gel Foams," *Langmuir*, vol. 19, p. 5626, 2003.
- [34] R. E. C. and M. F. R. Lei Zhai, Fevzi Ç. Cebeci, "Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers," *Nano letters*, vol. 4, p. 1349, 2004.
- [35] L. J. and D. Z. Huan Liu, Lin Feng, Jin Zhai, "Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity," *Langmuir*, vol. 20, p. 5659, 2004.
- [36] H. S. U. Yong Cheol Honga, Corresponding author contact information, Soon Cheon Choa, Dong Hun Shinb, Suck Hyun Leea, "A facile method for the fabrication of super-hydrophobic surfaces and their resulting wettability," *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 776–779, 2008.
- [37] et al. Wu WC, Wang XL, Wang DA, Chen M, Zhou F, Liu WM, "Alumina nanowire forests via unconventional anodization and super-repellency plus low adhesion to diverse liquids," *Chemical Commun*, pp. 1043–1045, 2009.
- [38] D. Y., "Spinning continuous fibers for nanotechnology," *Science*, vol. 304, pp. 1917–1919, 2004.
- [39] G. D. Cao LL, Price TP, Weiss M, "Super water- and oil-repellent surfaces on intrinsically hydrophilic and oleophilic porous silicon films," *Langmuir*, vol. 24, pp. 1640–1643, 2008.
- [40] M. W. Leng BX, Shao ZZ, de With G, "Superoleophobic cotton textiles," *Langmuir*, vol. 25, pp. 2456–2460, 2009.
- [41] et al Campos R, Guenther AJ, Meuler AJ, Tuteja A, Cohen RE, McKinley GH, "Superoleophobic surfaces through control of sprayed-on stochastic topography," *Langmuir*, vol. 28, pp. 9834–9841, 2012.
- [42] "Spraying Systems Co - Experts in Spray Technology," pp. 1–12.
- [43] "Guia do Usuário para Bicos de Pulverização," *Spraying Systems Co*.
- [44] a. P. S. Sawhney, B. Condon, K. V. Singh, S. S. Pang, G. Li, and D. Hui, "Modern Applications of Nanotechnology in Textiles," *Textile Research Journal*, vol. 78, no. 8, pp. 731–739, Aug. 2008.
- [45] T. B. Vilcnik A, Jerman I, Vuk AS, Kozelj M, Orel B, "Structural properties and antibacterial effects of hydrophobic and oleophobic sol–gel coatings for cotton fabrics," *Langmuir*, vol. 25, p. 5869, 2009.
- [46] "Blog da Engenharia." [Online]. Available: <http://www.blogdaengenharia.com/tag/hidrofobico/>. [Accessed: 01-Sep-2013].
- [47] "Super-hydrophobic Metals for Aircraft Applications." [Online]. Available: [http://www.growthconsulting.frost.com/web/images.nsf/0/F02066925492B8A665257506003DFA6A/\\$File/TI Alert.htm](http://www.growthconsulting.frost.com/web/images.nsf/0/F02066925492B8A665257506003DFA6A/$File/TI%20Alert.htm). [Accessed: 30-Jun-2013].
- [48] J. L. Zhao K, Liu KS, Li JF, Wang WH, "Superamphiphobic CaLi-based bulk metallic glasses," *Scripta Mater*, vol. 60, pp. 225–7, 2009.
- [49] S. R. T. Isimjana, T. Wangb, "A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface," *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, pp. 182–187, 2012.
- [50] M. A. Jin H, Kettunen M, Laiho A, Pynnonen H, Paltakari J, "Superhydrophobic and superoleophobic nanocellulose aerogel membranes as bioinspired cargo carriers on water and oil," *Langmuir*, vol. 27, pp. 1930–4, 2011.
- [51] R. R. Jin H, Marmur A, Ikkala O, "Vapour-driven Marangoni propulsion: continuous, prolonged and tunable motion," *Chemical Science*, vol. 3, pp. 2526–9, 2012.
- [52] T. Y. Tseng CW, "Electric bistability in pentacene film-based transistor embedding gold nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 131, pp. 12441–50, 2009.
- [53] "Aculon-Performance Surface Solutions." [Online]. Available: <http://www.aculon.com/treatments-electronics.php>. [Accessed: 05-Oct-2013].

- [54] T. A. Kwon G, Kota AK, Li Y, Sohani A, Mabry JM, "On-demand separation of oil-water mixtures," *Adv Materials*, vol. 24, pp. 3666–71, 2012.
- [55] P. Pereira, Ana; Oliveira, Daisy; Oliveira, Joana; Oliveira, João; Brochado, Marta; Cruz, "Efeito Lotus," *Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia*, 2010.
- [56] "OKALEY." [Online]. Available: <http://oculosoakley.com/oakley-tecnologia-hidrofobico/> . [Accessed: 01-Sep-2013].
- [57] D. P. A. Singh, A. Rahmanc, N.Kumarc, A. Aditid, M. Galluzzib, S. Boviob, S. Barozzie, E. Montanif, "Bio-inspired approaches to design smart fabrics," *Materials & Design*, vol. 36, pp. 829–839, 2012.
- [58] "ASME." [Online]. Available: <https://www.asme.org/engineering-topics/articles/energy/self-cleaning-solar-panels-maximize-efficiency>. [Accessed: 01-Sep-2013].
- [59] "Applications." [Online]. Available: <http://en.percenta.com/nanotechnology-lotus-effect.php>. [Accessed: 30-Jun-2013].
- [60] "Pan American Health Organization." [Online]. Available: <http://paltex.paho.org/Instruments.asp?currentpage=2&CatID=Inst>. [Accessed: 05-Oct-2013].
- [61] Y. L. X.Hong, S.Wang, "Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly(vinylidene fluoride)(PVDF) mixed with epoxy-silocane modified SiO₂ nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 359, pp. 380–388, 2011.
- [62] X. H. X.Fu, "Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates," *Applied Surface Science*, vol. 24, pp. 11225–11232, 2008.
- [63] P. N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, "Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates," *Society*, no. 19, pp. 11225–11232, 2008.
- [64] Y. Guo and Q. Wang, "Facile approach in fabricating superhydrophobic coatings from silica-based nanocomposite," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 33–36, 2010.
- [65] D. Y. Cui, W. Li, T. H. Li, and H. Y. Zhang, "Development of a simple method for the fabrication of superhydrophobic surfaces with NH₄VO₃ and SiO₂," *Materials Letters*, vol. 70, pp. 105–108, 2012.
- [66] S. Wang, C. Liu, G. Liu, M. Zhang, J. Li, and C. Wang, "Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol–gel process," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 806–810, 2011.
- [67] J. Li, H. Wan, Y. Ye, H. Zhou, and J. Chen, "One-step process to fabrication of transparent superhydrophobic SiO₂ paper," *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 470–472, 2012.
- [68] S. S. Latthe and A. V. Rao, "Superhydrophobic SiO₂ micro-particle coatings by spray method," *Surface & Coatings Technology*, vol. 207, pp. 489–492, 2012.
- [69] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, and T. Saji, "Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray- Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency," *Langmuir*, 2012.
- [70] A.Tricoli, M. Righettoni, F. Krumeich, "Scalable flame synthesis of SiO₂ nanowires: dynamics of growth," vol. 465604, 2010.
- [71] S. L. Upstone, "Ultraviolet / Visible Light Absorption Spectrophotometry in Clinical Chemistry," pp. 1699–1714, 2000.
- [72] P.P.Ewald, *Fifty Years of X-ray Diffraction*. International Union of Crystallography.
- [73] T. Nicolet and C. All, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry," *ThermoNicolet*, pp. 2–5, 2001.
- [74] R. K. Sahu and S. Mordechai, "Fourier transform infrared spectroscopy in cancer detection.," *Future oncology*, vol. 1, no. 5, pp. 635–47, Oct. 2005.
- [75] a Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: towards 'wet-STEM' imaging.," *Micron (Oxford, England : 1993)*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, Jan. 2007.
- [76] R. Stacy, "Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces," Michigal Technological University, 2009.
- [77] A. Grill, "Porous pSiCOH Ultralow- k Dielectrics for Chip Interconnects Prepared by PECVD," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, pp. 49–69, Aug. 2009.
- [78] C. F. J.López, M.Mijares, A.Sánchez, "FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films," *Superficies y Vacío*, vol. 22, pp. 11–14, 2009.
- [79] J. P. Bange, L. S. Patil, and D. K. Gautam, "Growth and characterization of SiO₂ films deposited by flame hydrolysis deposition system for photonic device application," *Progress In Electromagnetics Research M.*, vol. 3, pp. 165–175, 2008.

8 Anexos

Tabela 8.1: Influência da funcionalização da superfície nos valores dos ângulos de contacto, na experiência da *flame*.

Amostra	Composição (% TEOS em <i>o-xileno</i>)	Distâncias (cm)	Nº Sprays	AC antes de funcionalizar ⁶	AC depois de funcionalizar ⁷
F1	25	$a = 15$ $b = 7,5$	50	46,25 ($\pm 1,9$)	109,80 ($\pm 3,2$)
F2			80	62,95 ($\pm 3,2$)	109,10 ($\pm 4,6$)
F3			100	58,90 ($\pm 4,2$)	103,60 ($\pm 7,2$)
F4			150	59,20 ($\pm 1,1$)	102,28 ($\pm 2,0$)
F5		$a = 10$ $b = 5$	50	55,20 ($\pm 2,3$)	106,13 ($\pm 3,8$)
F6			80	59,95 ($\pm 4,2$)	111,52 ($\pm 4,3$)
F7			100	54,67 ($\pm 4,2$)	111,31 ($\pm 4,1$)
F8			150	59,68 ($\pm 4,5$)	103,20 ($\pm 3,5$)
F9	50	$a = 15$ $b = 7,5$	50	53,15 ($\pm 5,4$)	119,60 ($\pm 3,1$)
F10			80	60,50 ($\pm 3,3$)	113,15 ($\pm 1,5$)
F11			100	57,35 ($\pm 2,4$)	107,44 ($\pm 2,8$)
F12			150	32,65 ($\pm 5,2$)	107,97 ($\pm 3,9$)
F13		$a = 10$ $b = 5$	50	61,60 ($\pm 4,4$)	113,54 ($\pm 1,5$)
F14			80	59,15 ($\pm 2,6$)	117,86 ($\pm 6,3$)
F15			100	55,67 ($\pm 2,3$)	119,17 ($\pm 4,2$)
F16			150	46,78 ($\pm 5,2$)	116,64 ($\pm 3,9$)
F17	75	$a = 15$ $b = 7,5$	50	58,36 ($\pm 2,1$)	110,37 ($\pm 2,2$)
F18			80	55,80 ($\pm 5,2$)	108,15 ($\pm 3,3$)
F19			100	55,85 ($\pm 1,4$)	109,71 ($\pm 4,0$)
F20			150	57,15 ($\pm 3,1$)	110,68 ($\pm 3,2$)
F21		$a = 10$ $b = 5$	50	55,10 ($\pm 1,3$)	118,70 ($\pm 4,5$)
F22			80	62,75 ($\pm 4,6$)	116,31 ($\pm 4,2$)
F23			100	56,97 ($\pm 3,9$)	114,38 ($\pm 3,6$)
F24			150	46,32 ($\pm 2,7$)	122,32 ($\pm 3,4$)

^{1,7} Para a medição dos ângulos de contacto mediram-se 5 valores para cada um dos casos, sendo o valor apresentado o valor médio, apresenta-se ainda o erro associado a cada uma das medidas.

Tabela 8.2: Influência da funcionalização da superfície nos valores dos ângulos de contacto, na experiência da placa de aquecimento

Amostra	Composição (%TEOS em <i>o</i> - <i>xileno</i>)	Distância (cm)	Nº Sprays	AC antes de funcionalizar (°)	AC depois de funcionalizar (°)
P1	25	6	100	51,65 (±4,0)	109,15 (±2,7)
P2		10		51,90 (±4,3)	99,80 (±3,1)
P3		15		42,30 (±4,9)	96,74 (±4,1)
P4		6	150	62,81 (±2,9)	109,19 (±3,5)
P5		10		55,26 (±3,9)	109,07 (±3,6)
P6		15		45,35 (±2,4)	105,70 (±1,9)
P7	50	6	100	61,40 (±1,1)	110,47 (±3,2)
P8		10		59,87 (±1,7)	100,24 (±3,2)
P9		15		54,15 (±3,3)	110,34 (±2,5)
P10		6	150	61,95 (±3,3)	109,43 (±1,8)
P11		10		51,40 (±4,5)	110,19 (±4,0)
P12		15		54,72 (±2,6)	102,23 (±4,0)
P13	75	6	100	64,65 (±1,2)	112,04 (±2,0)
P14		10		61,55 (±2,9)	111,04 (±5,5)
P15		15		53,81 (±4,1)	105,69 (±4,5)
P16		6	150	53,76 (±3,7)	107,63 (±4,3)
P17		10		62,13 (±0,8)	112,49 (±2,6)
P18		15		58,24 (±4,6)	113,20 (±3,3)

Tabela 8.3: Influência do número de *sprays* funcionalizantes na experiência da *flame* nos valores dos ângulos de contacto

Amostra	AC com 1 spray funcionalizante	AC com 3 sprays funcionalizantes
F1	109,80 (±3,2)	112,37 (±2,3)
F2	109,10 (±4,6)	121,25 (±4,4)
F3	103,60 (±7,2)	122,06 (±5,6)
F4	102,28 (±2,0)	129,08 (±1,9)
F5	106,13 (±3,8)	111,00 (±4,8)
F6	111,52 (±4,3)	115,38 (±5,7)
F7	111,31 (±4,1)	119,29 (±4,8)
F8	103,20 (±3,5)	122,82 (±3,8)
F9	119,60 (±3,1)	122,20 (±3,2)
F10	113,15 (±1,5)	143,03 (±3,4)
F11	107,44 (±2,8)	111,58 (±4,9)
F12	107,97 (±3,9)	132,54 (±1,9)
F13	113,54 (±1,5)	119,19 (±3,3)
F14	117,86 (±6,3)	122,91 (±4,7)
F15	119,17 (±4,2)	123,46 (1,8)
F16	116,64 (±3,9)	117,87 (±2,4)
F17	110,37 (±2,2)	118,08 (±4,5)
F18	108,15 (±3,3)	110,00 (±3,5)
F19	109,71 (±4,0)	119,03 (±1,8)
F20	110,68 (±3,2)	122,43 (±2,7)
F21	118,70 (±4,5)	121,18 (±3,7)
F22	116,31 (±4,2)	117,02 (±6,7)
F23	114,38 (±3,6)	118,55 (±4,5)
F24	122,32 (±3,4)	140,13 (±3,6)

Tabela 8.4: Influência do número de sprays funcionalizantes na experiência da placa de aquecimento nos valores dos ângulos de contacto

Amostra	AC com 1 spray funcionalizante	AC com 3 sprays funcionalizantes
P1	109,15 ($\pm 2,7$)	113,45 ($\pm 3,6$)
P2	99,80 ($\pm 3,1$)	101,18 ($\pm 2,5$)
P3	96,74 ($\pm 4,1$)	105,67 ($\pm 2,8$)
P4	109,19 ($\pm 3,5$)	113,19 ($\pm 2,6$)
P5	109,07 ($\pm 3,6$)	112,50 ($\pm 3,5$)
P6	105,70 ($\pm 1,9$)	113,93 ($\pm 2,4$)
P7	110,47 ($\pm 3,2$)	115,45 ($\pm 2,3$)
P8	100,24 ($\pm 3,2$)	114,37 ($\pm 2,5$)
P9	110,34 ($\pm 2,5$)	113,57 ($\pm 0,9$)
P10	109,43 ($\pm 1,8$)	112,74 ($\pm 1,4$)
P11	110,19 ($\pm 4,0$)	114,55 ($\pm 2,2$)
P12	102,23 ($\pm 4,0$)	113,21 ($\pm 2,2$)
P13	112,04 ($\pm 2,0$)	115,61 ($\pm 1,7$)
P14	111,04 ($\pm 5,5$)	113,11 ($\pm 1,5$)
P15	105,69 ($\pm 4,5$)	115,76 ($\pm 2,8$)
P16	107,63 ($\pm 4,3$)	112,72 ($\pm 2,2$)
P17	112,49 ($\pm 2,6$)	115,01 ($\pm 2,8$)
P18	113,20 ($\pm 3,3$)	112,92 ($\pm 2,4$)

Tabela 8.5: Influência da solução usada antes da funcionalização no valor dos ângulos de contacto

Amostra	Soluções de TEOS	Soluções de HMDSO
P1	109,15 ($\pm 2,7$)	115,34 ($\pm 2,7$)
P2	99,80 ($\pm 3,1$)	113,42 ($\pm 2,5$)
P3	96,74 ($\pm 4,1$)	105,64 ($\pm 3,4$)
P4	109,19 ($\pm 3,5$)	112,66 ($\pm 2,7$)
P5	109,07 ($\pm 3,6$)	107,63 ($\pm 5,9$)
P6	105,70 ($\pm 1,9$)	106,78 ($\pm 1,9$)
P7	110,47 ($\pm 3,2$)	108,64 ($\pm 1,6$)
P8	100,24 ($\pm 3,2$)	102,84 ($\pm 2,8$)
P9	110,34 ($\pm 2,5$)	103,48 ($\pm 2,3$)
P10	109,43 ($\pm 1,8$)	103,61 ($\pm 3,6$)
P11	110,19 ($\pm 4,0$)	98,52 ($\pm 2,1$)
P12	102,23 ($\pm 4,0$)	103,25 ($\pm 3,7$)
P13	112,04 ($\pm 2,0$)	104,67 ($\pm 3,5$)
P14	111,04 ($\pm 5,5$)	102,15 ($\pm 1,5$)
P15	105,69 ($\pm 4,5$)	107,63 ($\pm 4,8$)
P16	107,63 ($\pm 4,3$)	103,54 ($\pm 3,5$)
P17	112,49 ($\pm 2,6$)	105,65 ($\pm 2,6$)
P18	113,20 ($\pm 3,3$)	103,60 ($\pm 1,7$)

Tabela 8.6: Influência do líquido usado na medição dos ângulos de contacto

Substrato	Composição (% TEOS em xileno)	AC com isopropanol (°)		AC com acetona (°)		AC com <i>o</i> -xileno (°)	
		SF	PA	SF	PA	SF	PA
Vidro	25	SH ⁸	68,78 (±4,8)	27,03 (±4,5)	36,32 (±4,2)	47,1 (±3,3)	53,00 (±1,9)
	50	46,52 (±6,3)	30,86 (±3,2)	40,95 (±3,5)	16,73 (±1,1)	54,77 (±3,1)	34,18 (±2,3)
	75	25,98 (±1,9)	21,55 (±1,2)	26,12 (±4,6)	20,78 (±4,9)	38,73 (±4,5)	28,88 (±3,5)
Cerâmico liso	25	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	50	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	75	SO	SO	SO	SO	SO	SO
Cerâmico rugoso	25	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	50	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	75	SO	SO	SO	SO	SO	SO
Alumínio	25	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	50	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	75	SO	SO	SO	SO	SO	SO
Aço inox	25	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	50	SO	SO	SO	SO	SO	SO
	75	SO	SO	SO	SO	SO	SO

Tabela 8.7: Variação dos ângulos de contacto ao longo do tempo na experiência da *flame*

Amostra	1º Dia	1º Mês	2º Mês
F1	109,80 (±3,2)	112,30 (±4,2)	112,51 (±3,4)
F2	109,10 (±4,6)	114,98 (±4,1)	119,88 (±3,0)
F3	103,60 (±7,2)	106,86 (±4,7)	115,31 (±2,4)
F4	102,28 (±2,0)	99,31 (±1,9)	112,90 (±1,7)
F5	106,13 (±3,8)	106,32 (±5,3)	110,49 (±3,5)
F6	111,52 (±4,3)	116,20 (±2,1)	117,29 (±3,8)
F7	111,31 (±4,1)	114,39 (±3,4)	114,57 (±2,9)
F8	103,20 (±3,5)	117,80 (±4,8)	117,19 (±4,9)
F9	119,60 (±3,1)	121,45 (±3,4)	123,02 (±5,2)
F10	113,15 (±1,5)	122,98 (±5,8)	124,91 (±5,4)
F11	107,44 (±2,8)	118,32 (±1,7)	120,28 (±4,1)
F12	107,97 (±3,9)	97,02 (±5,8)	108,05 (±4,0)
F13	113,54 (±1,5)	114,65 (±3,2)	115,17 (±4,6)
F14	117,86 (±6,3)	119,75 (±3,4)	121,59 (±2,9)
F15	119,17 (±4,2)	115,66 (±4,9)	117,31 (±1,1)
F16	116,64 (±3,9)	120,71 (±8,8)	124,90 (±4,7)
F17	110,37 (±2,2)	113,17 (±5,6)	114,52 (±2,6)
F18	108,15 (±3,3)	111,89 (±2,9)	113,15 (±4,3)
F19	109,71 (±4,0)	115,87 (±5,4)	122,10 (±5,8)
F20	110,68 (±3,2)	104,12 (±6,3)	106,85 (±3,8)
F21	118,70 (±4,5)	139,24 (±4,4)	140,94 (±5,2)
F22	116,31 (±4,2)	116,80 (±3,7)	117,03 (±2,8)
F23	114,38 (±3,6)	124,68 (±4,5)	126,05 (±3,7)
F24	122,32 (±3,4)	125,16 (±3,9)	151,06 (±2,4)

⁸ Considera-se a superfície super-hidrofílica quando o ângulo de contacto é inferior a 10°
SO – Super-oleofílica

Tabela 8.8: Variação dos ângulos de contacto ao longo do tempo na experiência da placa de aquecimento

Amostra	1º Dia	1º Mês	2º Mês
P1	109,15 ($\pm 2,7$)	113,23 ($\pm 4,8$)	117,67 ($\pm 3,3$)
P2	99,80 ($\pm 3,1$)	109,87 ($\pm 3,1$)	111,23 ($\pm 4,5$)
P3	96,74 ($\pm 4,1$)	105,77 ($\pm 4,5$)	112,63 ($\pm 3,9$)
P4	109,19 ($\pm 3,5$)	114,68 ($\pm 1,8$)	113,98 ($\pm 1,9$)
P5	109,07 ($\pm 3,6$)	114,78 ($\pm 2,7$)	114,10 ($\pm 1,8$)
P6	105,70 ($\pm 1,9$)	115,37 ($\pm 2,4$)	116,30 ($\pm 3,2$)
P7	110,47 ($\pm 3,2$)	111,03 ($\pm 1,5$)	114,35 ($\pm 2,0$)
P8	100,24 ($\pm 3,2$)	107,40 ($\pm 4,59$)	110,30 ($\pm 3,2$)
P9	110,34 ($\pm 2,5$)	113,22 ($\pm 1,3$)	113,42 ($\pm 4,2$)
P10	109,43 ($\pm 1,8$)	112,37 ($\pm 4,2$)	114,17 ($\pm 2,5$)
P11	110,19 ($\pm 4,0$)	114,79 ($\pm 2,2$)	116,20 ($\pm 2,9$)
P12	102,23 ($\pm 4,0$)	102,72 ($\pm 4,9$)	105,43 ($\pm 3,5$)
P13	112,04 ($\pm 2,0$)	112,34 ($\pm 5,1$)	115,08 ($\pm 1,9$)
P14	111,04 ($\pm 5,5$)	111,32 ($\pm 3,4$)	112,34 ($\pm 4,5$)
P15	105,69 ($\pm 4,5$)	105,72 ($\pm 5,7$)	109,59 ($\pm 3,3$)
P16	107,63 ($\pm 4,3$)	113,29 ($\pm 3,9$)	114,10 ($\pm 1,5$)
P17	112,49 ($\pm 2,6$)	113,52 ($\pm 2,9$)	116,03 ($\pm 1,7$)
P18	113,20 ($\pm 3,3$)	114,95 ($\pm 2,1$)	116,77 ($\pm 1,9$)